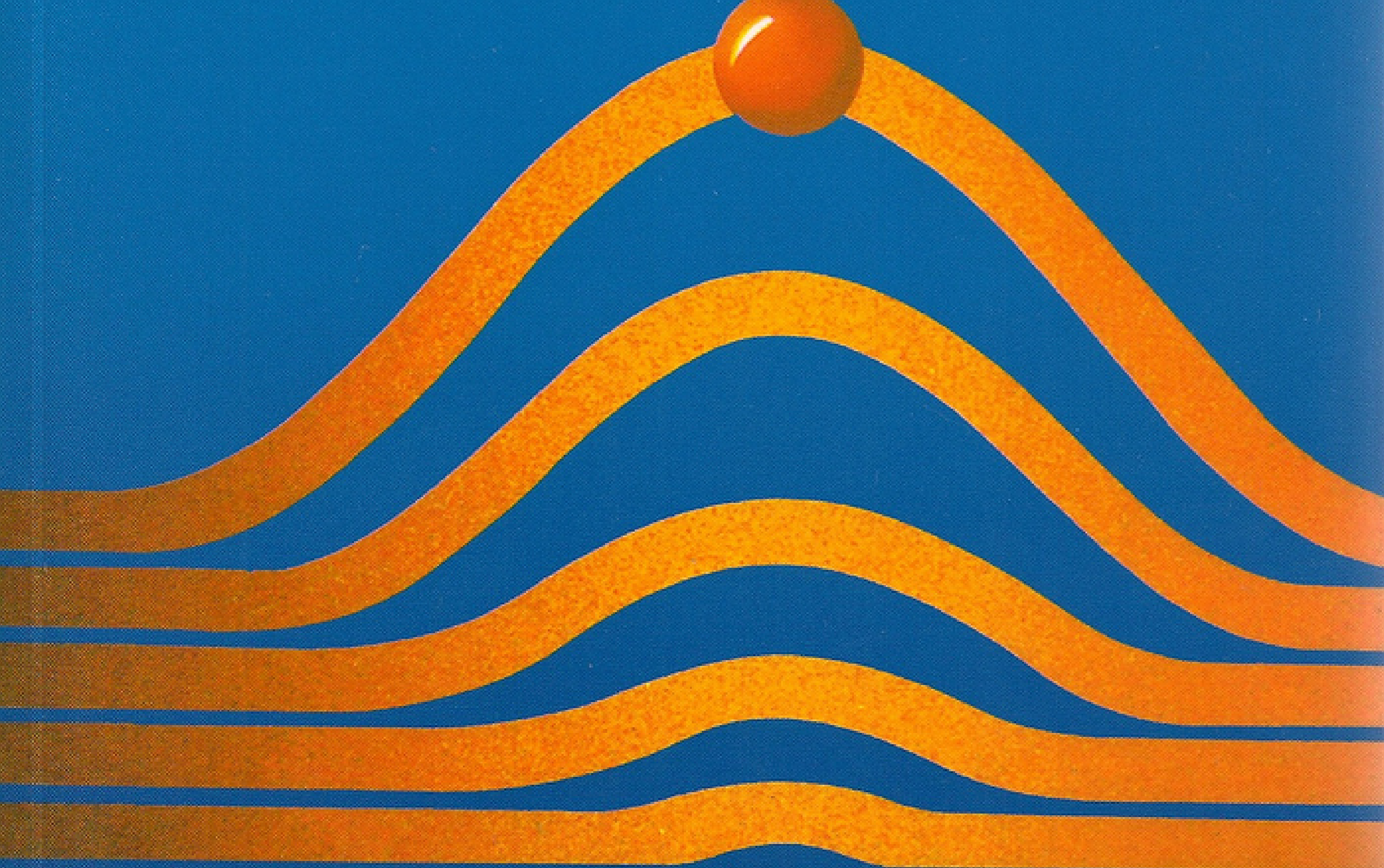
ELSEVIER

FÍSICA QUÂNTICA

Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas

EISBERG • RESNICK



CAMPUS

FÍSICA QUÂNTICA

Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas

ROBERT EISBERG
Universidade da Califórnia, Santa Bárbara

ROBERT RESNICK
Instituto Politécnico Rensselaer

23ª Tiragem

ELSEVIER

EDITORA CAMPUS

Índice

1

Radiação Térmica e o Postulado de Planck

1

Radiação Térmica e o Postulado de Planck

1-1 INTRODUÇÃO

Numa reunião da Sociedade Alemã de Física, a 14 de dezembro de 1900, Max Planck apresentou seu artigo "Sobre a Teoria da Lei de Distribuição de Energia do Espectro Normal". Este artigo, que a princípio atraiu pouca atenção, foi o início de uma revolução na física. A data de sua apresentação é considerada como sendo a do nascimento da física quântica, embora só um quarto de século mais tarde a mecânica quântica moderna, base de nossa concepção atual da natureza, tenha sido desenvolvida por Schroedinger e outros. Diversos caminhos convergiram nessa concepção, cada um deles mostrando um dos aspectos onde falhava a física clássica. Neste e nos três capítulos seguintes vamos examinar os marcos fundamentais do que agora é chamado a *antiga teoria quântica*. Os fenômenos experimentais que vamos discutir em conexão com a antiga teoria quântica abrangem todas as disciplinas da física clássica: mecânica, termodinâmica, mecânica estatística e eletromagnetismo. Suas repetidas contradições com as leis clássicas, e a resolução desses conflitos com base nas idéias quânticas, vão nos mostrar a necessidade da mecânica quântica. E nosso estudo da antiga teoria quântica vai nos permitir obter mais facilmente uma compreensão mais profunda da mecânica quântica, quando começarmos a considerá-la, no quinto capítulo.

Assim como a teoria da relatividade (que é tratada muito rapidamente no Apêndice A), a física quântica representa uma generalização da física clássica, que inclui as leis clássicas como casos especiais. Assim como a relatividade estende o campo de aplicação das leis físicas para a região de grandes velocidades, a física quântica estende esse campo à região de pequenas dimensões; e, assim como uma constante universal de significação fundamental, a velocidade da luz c, caracteriza a relatividade, também uma constante universal de significação fundamental, a chamada constante de Planck h, caracteriza a física quântica. Planck introduziu essa constante em seu artigo de 1900, quando tentava explicar as propriedades observadas da radiação térmica. Vamos agora começar a examinar essa radiação. Seremos levados por esse estudo à constante de Planck e ao conceito quântico extremamente relevante a ela relacionado, o fato de que a energia assume valores discretos. Também veremos que, por sua vez, a radiação térmica tem considerável importância e é hoje em dia bastante relevante. Por exemplo, o fenômeno recentemente ajudou os astrofísicos na escolha de teorias sobre a origem do universo.

1-2 RADIAÇÃO TÉRMICA

A radiação emitida por um corpo devido à sua temperatura é chamada *radiação térmica.* Todo corpo emite esse tipo de radiação para o meio que o cerca, e dele a absorve. Se um corpo está inicialmente mais quente do que o meio, ele irá se esfriar, porque a sua taxa de emissão de energia excede à taxa de absorção. Quando o equilíbrio térmico é atingido, as taxas de emissão e absorção são iguais.

A matéria em um estado condensado (isto é, sólido ou líquido) emite um espectro contínuo de radiação. Os detalhes do espectro são praticamente independentes do material particular do qual o corpo é composto, mas dependem bastante da temperatura. A temperaturas usuais, a maioria dos corpos é visível para nós não pela luz que emitem, mas pela luz que refletem. Se nenhuma luz incidir sobre eles, não os podemos ver. A temperaturas muito altas, no entanto, os corpos têm luminosidade própria. Podemos vê-los brilhar num quarto escuro; mas mesmo a temperaturas da ordem de muitos milhares de graus Kelvin, bem mais de 90% da radiação térmica emitida é invisível para nós, estando na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Portanto, corpos com luminosidade própria são muito quentes.

Consideremos, por exemplo, o aquecimento de um atiçador de ferro no fogo, de onde o retiramos periodicamente para observarmos suas propriedades. Quando o atiçador está ainda a uma temperatura relativamente baixa, ele irradia calor, mas esta radiação não é visível. Com a temperatura crescendo, a quantidade de radiação que o atiçador emite aumenta muito rapidamente, e notamos efeitos visíveis. O atiçador adquire uma cor vermelha apagada, depois uma cor vermelha brilhante, e, a temperaturas muito altas, uma cor branco-azulada intensa. Isto é, com o aumento da temperatura, o corpo emite mais radiação térmica e a freqüência na qual a radiação é mais intensa aumenta.

A relação entre a temperatura de um corpo e o espectro de freqüência da radiação emitida é utilizada em um aparelho chamado pirômetro ótico. Ele é essencialmente um espectrômetro rudimentar que permite ao operador estimar a temperatura de um corpo quente, tal como uma estrela, observando a cor, ou composição de freqüências, da radiação térmica por ele emitida. Há um espectro contínuo de radiação emitida, e o olho vê principalmente a cor correspondente à emissão mais intensa na região do visível. Exemplos familiares de objetos que emitem radiação visível incluem carvões em brasa, filamentos de lâmpada e o sol.

De uma maneira mais geral, a forma detalhada do espectro da radiação térmica emitida por um corpo quente depende de algum modo da composição desse corpo. No entanto, a experiência nos mostra que há um tipo de corpo quente que emite espectros térmicos de caráter universal. Esses corpos são chamados *corpos negros*, isto é, corpos cujas superfícies absorvem toda a radiação térmica incidente sobre eles. O nome é apropriado porque esses corpos não refletem luz e são negros. Um exemplo de um (quase) corpo negro seria *qualquer* objeto coberto com uma camada difusa de pigmento preto, tal como o negro de fuligem. Um outro exemplo, completamente diferente, será descrito mais adiante. Independentemente dos detalhes de sua composição, verifica-se que *todos* os corpos negros à mesma temperatura emitem radiação térmica com o mesmo espectro. Esse fato geral pode ser entendido com base em argumentos clássicos que envolvem equilíbrio termodinâmico. A forma específica do espectro, no entanto, não pode ser obtida a partir de argumentos termodinâmicos apenas. As propriedades universais da radiação emitida por corpos negros fazem com que eles sejam de interesse teórico particular, e que os físicos procurem explicar as características específicas de seu espectro.

A distribuição espectral da radiação de corpo negro é especificada pela quantidade $R_T(\nu)$, chamada *radiância espectral*, que é definida de forma que $R_T(\nu)\,d\nu$ seja igual à energia emitida por unidade de tempo em radiação de freqüência compreendida no intervalo de ν a $\nu + d\nu$ por unidade de área de uma superfície a temperatura absoluta T. As primeiras medidas precisas dessa grandeza foram feitas por Lummer e Pringsheim em 1899. Eles utilizaram um instrumento

basicamente igual aos espectrômetros de prisma usados nas medidas de espectros óticos, diferindo apenas nos materiais especiais que eram necessários para que as lentes, prismas, etc., fossem transparentes à radiação térmica de freqüência relativamente baixa. A dependência observada experimentalmente de $R_T(\nu)$ em ν e T é mostrada na Figura 1-1.

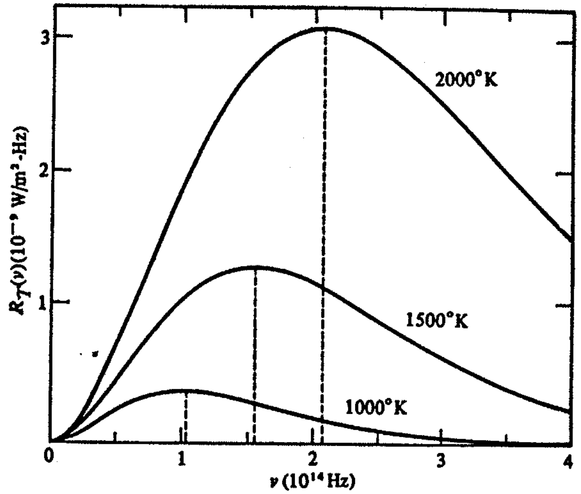


FIGURA 1-1. A radiância espectral de um corpo negro em função da freqüência da radiação, mostrada para temperaturas de 1000°K, 1500°K e 2000°K. Observe-se que a freqüência na qual a radiância máxima ocorre (linha pontilhada), aumenta linearmente com a temperatura, e a potência total emitida por metro quadrado (área sob a curva) aumenta muito rapidamente com a temperatura.

Funções de distribuição, das quais a radiância espectral é um exemplo, são muito comuns na física. Por exemplo, a função de distribuição de velocidades de Maxwell (que se parece bastante com as curvas da figura 1-1) nos diz como as moléculas em um gás a pressão e temperatura fixas se distribuem de acordo com a sua velocidade. Outra função de distribuição que o estudante já provavelmente viu é a que especifica os tempos de decaimento de núcleos radioativos em uma amostra contendo núcleos de dadas espécies (que tem a forma de uma exponencial decrescente), e ele certamente já viu uma função de distribuição das notas recebidas em um exame de física.

A função de distribuição da radiância espectral da figura 1-1 para um corpo negro de área dada e a uma temperatura particular, por exemplo, 1000°K, nos mostra que: (1) há muito pouca potência irradiada num intervalo de freqüência fixa $d\nu$ se este intervalo estiver em uma freqüência ν muito pequena comparada a 10^{14}Hz. A potência é nula para ν igual a zero. (2) A potência irradiada no intervalo $d\nu$ cresce rapidamente à medida que ν cresce a partir de valores muito pequenos. (3) Fica máxima para um valor de $\nu \simeq 1{,}1 \times 10^{14}$Hz. Isto é, a potência irradiada é mais intensa nessa freqüência. (4) Acima de $\simeq 1{,}1 \times 10^{14}$Hz a potência irradiada cai lenta mas continuamente à medida que ν cresce. É novamente zero quando ν se aproxima de valores infinitamente grandes.

As duas funções de distribuição para valores maiores da temperatura, 1500°K e 2000°K, apresentadas na figura, nos mostram que (5) a freqüência na qual a potência irradiada é mais intensa cresce com o aumento da temperatura. Uma inspeção verificará que essa freqüência cresce linearmente com a temperatura. (6) A potência total irradiada em todas as freqüências cresce quando a temperatura aumenta, e o faz de forma mais rápida do que linearmente. A potência total irradiada a uma temperatura particular é dada simplesmente pela área sob a curva para essa temperatura, $\int_0^\infty R_T(\nu)\,d\nu$, já que $R_T(\nu)\,d\nu$ é a potência irradiada no intervalo de freqüência de ν a $\nu + d\nu$.

A integral da radiância espectral $R_T(\nu)$ sobre todas as freqüências ν é a energia total emiti-

da por unidade de tempo por unidade de área por um corpo negro a temperatura T. É dita a *radiância* R_T. Isto é,

$$R_T = \int_0^\infty R_T(\nu)\, d\nu \qquad (1\text{-}1)$$

Como vimos na discussão precedente, da Figura 1-1, R_T cresce rapidamente com o aumento da temperatura. De fato, esse resultado é chamado *lei de Stefan*, e foi enunciado pela primeira vez em 1879 sob a forma de uma equação empírica.

$$R_T = \sigma T^4 \qquad (1\text{-}2)$$

onde

$$\sigma = 5{,}67 \times 10^{-8}\ \text{W/m}^2\text{-}^\circ\text{K}^4$$

é a chamada *constante de Stefan-Boltzmann*. A figura 1-1 também mostra que o espectro se desloca para maiores freqüências à medida que T aumenta. Este resultado é chamado *lei do deslocamento de Wien*

$$\nu_{max} \propto T \qquad (1\text{-}3a)$$

onde ν_{max} é a freqüência ν na qual $R_T(\nu)$ tem seu valor máximo para uma dada temperatura. Quando T cresce, ν_{max} se desloca para freqüências mais altas. Todos esses resultados estão de acordo com as experiências familiares discutidas anteriormente, especialmente de que a quantidade de radiação térmica emitida aumenta rapidamente (o atiçador irradia muito mais energia térmica a altas temperaturas), e a freqüência principal da radiação se torna maior (o atiçador muda de cor, do vermelho ao branco azulado) com o aumento da temperatura.

Um outro exemplo de corpo negro, que veremos ser de grande importância, pode ser obtido ao considerarmos um objeto que contém uma cavidade ligada ao exterior por um pequeno orifício, como na Figura 1-2. A radiação térmica que incide sobre o orifício vinda do exterior entra na cavidade e é refletida repetidas vezes pelas suas paredes, sendo eventualmente por elas absorvida. Se a área do orifício for muito pequena comparada com a área da superfície interna da cavidade, uma quantidade desprezível da radiação incidente será refletida para fora da cavidade. Essencialmente toda a radiação incidente sobre o orifício é absorvida; portanto, o orifício

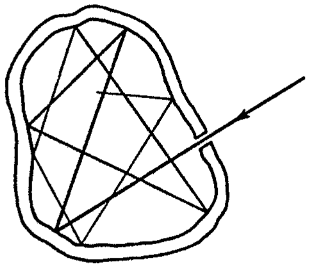


FIGURA 1-2. Uma cavidade em um corpo ligada ao exterior por um pequeno orifício. A radiação incidente sobre o orifício é completamente absorvida após sucessivas reflexões sobre a superfície interna da cavidade. O orifício absorve como um corpo negro. No processo inverso, no qual a radiação que deixa o orifício é constituída a partir de emissões da superfície interna, o orifício emite como se fosse um corpo negro.

deve ter propriedades da superfície de um corpo negro. A maioria dos corpos negros utilizados em experiência de laboratório são construídos dessa forma.

Suponhamos agora que as paredes da cavidade estejam uniformemente aquecidas a uma temperatura T. Então as paredes emitirão radiação térmica que vai encher a cavidade. A pequena fração dessa radiação vinda do interior que incide sobre o orifício vai atravessá-lo. Portanto este atua como um emissor de radiação térmica. Como ele deve ter as propriedades da superfície de um corpo negro, a radiação emitida por ele deve ter um espectro de corpo negro; mas como o orifício está simplesmente nos dando uma amostra da radiação existente dentro da cavidade, é claro que a radiação dentro dela deve também ter um espectro de corpo negro. De fato, ela terá um espectro de corpo negro característico da temperatura T das paredes, já que esta é a única temperatura definida para o sistema. O espectro emitido pelo buraco na cavidade é especificado em termos do fluxo de energia $R_T(\nu)$. É mais útil, entretanto, especificar o espectro da radiação dentro da cavidade, dita *radiação de cavidade*, em termos de uma *densidade de energia*, $\rho_T(\nu)$, que é definida como a energia contida em um volume unitário da cavidade a temperatura T no intervalo de freqüência de ν a $\nu + d\nu$. É evidente que essas quantidades são proporcionais entre si, isto é

$$\rho_T(\nu) \propto R_T(\nu) \qquad (1\text{-}4)$$

Portanto, a radiação dentro de uma cavidade cujas paredes estão a uma temperatura T tem o mesmo caráter que a radiação emitida pela superfície de um corpo negro à temperatura T. É conveniente experimentalmente produzir um espectro de corpo negro por meio de uma cavidade num corpo aquecido que tem um orifício para o exterior, e é conveniente em trabalhos teóricos estudar a radiação de corpo negro analisando a radiação de cavidade, porque é possível aplicar argumentos muito gerais para prever as propriedades desta radiação.

EXEMPLO 1-1

(a) Como $\lambda\nu = c$, a velocidade constante da luz, a lei do deslocamento de Wien (1-3a) também pode ser colocada na forma

$$\lambda_{max} T = \text{const} \qquad (1\text{-}3b)$$

onde λ_{max} é o comprimento de onda no qual a radiância espectral atinge seu valor máximo para uma dada temperatura T. O valor determinado experimentalmente para a constante de Wien é de $2{,}898 \times 10^{-3}$ m-°K. Se supusermos que as superfícies estelares se comportam como corpos negros, podemos obter uma boa estimativa de suas temperaturas medindo-se λ_{max}. Para o sol, $\lambda_{max} = 5100$ Å, enquanto que para a Estrela do Norte (Estrela Polar) $\lambda_{max} = 3500$ Å. Achar a temperatura da superfície dessas estrelas. (Um *angstrom* = 1 Å = 10^{-10} m.)

Para o sol, $T = 2{,}898 \times 10^{-3}$ m-°K/5100 × 10^{-10} m = 5700°K. Para a Estrela do Norte, $T = 2{,}898 \times 10^{-3}$ m-°K/3500 × 10^{-10} m = 8300°K.

A 5700°K, a superfície do sol está próxima da temperatura na qual a maior parte da radiação está dentro da região visível do espectro. Isto sugere que, durante a evolução humana, nossos olhos se adaptaram ao sol, de forma a ficarem mais sensíveis aos comprimentos de onda que ele irradia mais intensamente.

(b) Usando a Lei de Stefan, (1-2), e a temperatura obtida acima, determinar a potência irradiada por 1 cm² de superfície estelar.

Para o sol,

$$R_T = \sigma T^4 = 5{,}67 \times 10^{-8}\ \text{W/m}^2\text{-}^\circ\text{K}^4 \times (5700^\circ\text{K})^4$$
$$= 5{,}90 \times 10^7\ \text{W/m}^2 \simeq 6000\ \text{W/cm}^2$$

Para a Estrela do Norte,

$$R_T = \sigma T^4 = 5{,}67 \times 10^{-8}\,\text{W/m}^2 - {}^\circ\text{K}^4 \times (8300^\circ\text{K})^4$$
$$= 2{,}71 \times 10^8\,\text{W/m}^2 \simeq 27{,}000\ \text{W/cm}^2$$

▲

EXEMPLO 1-2

Suponha que temos dois pequenos corpos opacos separados por uma grande distância, sustentados por fios num grande recipiente onde se fez vácuo, e cujas paredes são opacas e mantidas a temperatura constante. Neste caso, os corpos e as paredes podem trocar energia apenas através de radiação. Seja e a taxa de emissão de energia radiante por um corpo, e seja a a taxa de absorção de energia radiante. Mostre que, no equilíbrio,

$$\frac{e_1}{a_1} = \frac{e_2}{a_2} = 1 \tag{1-5}$$

Esta relação, (1-5), é conhecida como a *lei de Kirchhoff para a radiação.*

O estado de equilíbrio é tal que a temperatura é constante em todo sistema fechado, e nesse estado a taxa de emissão é necessariamente igual à taxa de absorção para cada corpo. Então

$$e_1 = a_1 \quad \text{e} \quad e_2 = a_2$$

Portanto

$$\frac{e_1}{a_1} = 1 = \frac{e_2}{a_2}$$

Se um corpo, por exemplo, o corpo 2, for um corpo negro, então $a_2 > a_1$, porque um corpo negro absorve melhor do que um que não é um corpo negro. Logo, segue-se de (1-5) que $e_2 > e_1$. Então, o fato observado de que bons absorvedores também são bons emissores é previsto pela lei de Kirchhoff. ▲

1-3 A TEORIA CLÁSSICA DA RADIAÇÃO DE CAVIDADE

No início deste século, Rayleigh, e também Jeans, fizeram o cálculo da densidade de ener-
gia da radiação de cavidade (ou de corpo negro), o qual mostrou uma séria divergência entre a
física clássica e os resultados experimentais. Esse cálculo é análogo aos que aparecem ao consi-
derarmos muitos outros fenômenos (por exemplo, calores específicos de sólidos), que serão tra-
tados mais tarde. Apresentaremos os detalhes do cálculo aqui, mas, como uma forma de facilitar
a sua compreensão, faremos antes uma digressão sobre o problema.

Consideremos uma cavidade com paredes metálicas aquecidas uniformemente a uma tem-
peratura T. As paredes emitem radiação eletromagnética na faixa térmica de freqüências. Sabe-
mos que isso acontece, basicamente, por causa dos movimentos acelerados dos elétrons nas pa-
redes metálicas, que surgem como resultado da agitação térmica (vide Apêndice B). No entanto,
não é necessário estudar detalhadamente o comportamento dos elétrons nas paredes da cavida-
de. Em vez disso, estudaremos o comportamento das ondas eletromagnéticas em seu interior.
Rayleigh e Jeans procederam da seguinte maneira. Inicialmente, a teoria eletromagnética clássi-
ca é usada para mostrar que a radiação dentro da cavidade deve existir na forma de ondas esta-
cionárias com nós sobre as superfícies metálicas. Usando-se argumentos geométricos, faz-se uma
contagem do número dessas ondas estacionárias cujas freqüências estão no intervalo de ν a
$\nu + d\nu$, de forma a determinar como esse número depende de ν. Então usa-se um resultado da
teoria cinética clássica dos gases para calcular a energia total média dessas ondas quando o siste-
ma está em equilíbrio térmico. A energia total média depende, na teoria clássica, apenas da tem-
peratura T. O número de ondas estacionárias no intervalo de freqüências, multiplicado pela ener-
gia média das ondas e dividido pelo volume da cavidade, nos dá a energia média contida em uma

unidade de volume no intervalo de freqüência de ν a $\nu + d\nu$. Esta é a quantidade desejada, a densidade de energia $\rho_T(\nu)$. Façamos agora tudo isto em detalhe.

Suponhamos para simplificar que a cavidade com paredes metálicas contendo radiação eletromagnética tenha a forma de um cubo cujas arestas medem a, como na figura 1-3. Então a radiação que é refletida sucessivamente pelas paredes pode ser decomposta em três componentes, ao longo das três direções mutuamente perpendiculares definidas pelas arestas da cavidade*. Como as paredes opostas são paralelas, as três componentes da radiação não se misturam, e podemos tratá-las separadamente. Consideremos inicialmente a componente x e a parede metálica em $x = 0$. Toda a radiação nessa direção que incide sobre a parede é por ela refletida, e as ondas incidente e refletida se combinam formando uma onda estacionária. Como a radiação eletromagnética é uma vibração transversal, com o vetor campo elétrico E perpendicular à direção de propagação, e como a direção de propagação para essa componente é perpendicular à parede considerada, seu vetor campo elétrico E é paralelo à parede. No entanto, na parede metálica não pode haver um campo elétrico paralelo à superfície, pois as cargas sempre fluem de forma a neutralizar o campo elétrico. Portanto, essa componente de E deve ser sempre zero na parede. Isto é, a onda estacionária associada à componente x da radiação deve ter um nó (amplitude zero) em $x = 0$. A onda estacionária também deve ter um nó em $x = a$, pois não é possível aí a existência de campo elétrico paralelo a essa parede. Além disso, condições semelhantes se aplicam às duas outras componentes; a onda estacionária associada à componente y deve ter nós em $y = 0$ e $y = a$, e a onda estacionária associada à componente z deve ter nós em $z = 0$ e $z = a$. Essas condições limitam os possíveis comprimentos de onda, e, conseqüentemente, as possíveis freqüências da radiacão eletromagnética na cavidade.

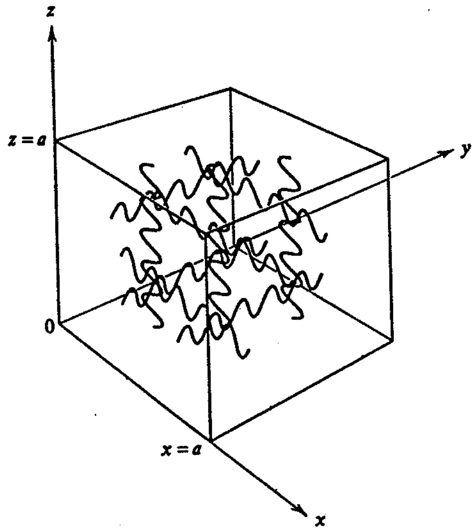


FIGURA 1-3. Uma cavidade cúbica com paredes metálicas contendo radiação eletromagnética, mostrando as três componentes que não se misturam desta radiação oscilando entre as paredes e formando ondas estacionárias com nós em cada parede.

* O autor se refere à direção de propagação e não a componentes do vetor campo elétrico. (N. do T.)

Consideremos agora o problema da contagem do número de ondas estacionárias com nós nas superfícies da cavidade, com comprimentos de onda no intervalo entre λ e $\lambda + d\lambda$, que corresponde ao intervalo de freqüências de ν a $\nu + d\nu$. Para ressaltar as idéias envolvidas no cálculo, vamos inicialmente trabalhar apenas com a componente x; ou seja, vamos considerar o caso simplificado, se bem que artificial, de uma "cavidade unidimensional" de comprimento a. Depois que resolvermos este caso, veremos que a maneira de generalizá-lo para o caso da cavidade tridimensional real é óbvia.

O campo elétrico para ondas estacionárias unidimensionais pode ser descrito matematicamente pela função

$$E(x, t) = E_0 \text{ sen } (2\pi x/\lambda) \text{ sen } (2\pi\nu t) \quad (1\text{-}6)$$

onde ν é a freqüência da onda, λ seu comprimento de onda e E_0 sua amplitude máxima. As duas primeiras grandezas estão relacionadas pela equação

$$\nu = c/\lambda \quad (1\text{-}7)$$

onde c é a velocidade de propagação das ondas eletromagnéticas. A equação (1-6) representa uma onda cuja amplitude varia no espaço senoidalmente segundo sen $(2\pi x/\lambda)$ e que oscila no tempo também senoidalmente com freqüência ν, como um oscilador harmônico simples. Como a amplitude é obviamente zero, em qualquer instante t, para posições que satisfazem à relação

$$2x/\lambda = 0, 1, 2, 3, \ldots \quad (1\text{-}8)$$

a onda tem nós fixos; ou seja, é uma onda estacionária. Para satisfazer à condição de que as ondas tenham nós nos dois extremos da cavidade unidimensional, escolhemos a origem do eixo x como estando em um dos extremos da cavidade ($x = 0$) e então impomos que no outro extremo ($x = a$)

$$2x/\lambda = n \qquad \text{para } x = a \quad (1\text{-}9)$$

onde

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots$$

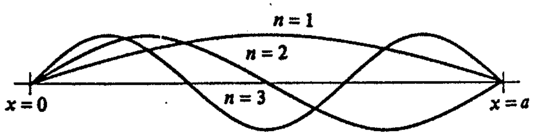


FIGURA 1-4. Amplitude das ondas estacionárias em uma cavidade unidimensional com paredes em $x = 0$ e $x = a$, para os três primeiros valores do índice n.

Esta condição determina um conjunto de valores possíveis para o comprimento de onda λ. Para esses valores possíveis, a amplitude das ondas estacionárias tem a aparência mostrada na figura 1-4. Estas podem ser reconhecidas como análogas às amplitudes das ondas estacionárias em uma corda vibrande com os dois extremos fixos, um sistema físico real que também satisfaz a (1-6). No nosso caso, são ondas estacionárias eletromagnéticas.

É conveniente continuarmos a discussão em termos de freqüências possíveis, em vez de comprimentos de ondas possíveis. Essas freqüências são $\nu = c/\lambda$, onde $2a/\lambda = n$. Isto é,

$$\nu = cn/2a \qquad n = 1, 2, 3, 4, \ldots \quad (1\text{-}10)$$

Podemos representar esses possíveis valores da freqüência em termos de um diagrama, consistindo de um eixo no qual marcamos um ponto para cada valor inteiro de n. Num diagrama desse tipo, o valor da freqüência permitida correspondente ao valor particular de n é, por (1-10), igual a $c/2a$ vezes a distância d da origem ao ponto considerado, ou a distância d é $2a/c$ vezes a freqüência ν. Estas relações estão mostradas na figura 1-5. Tal diagrama é útil para calcularmos o número de freqüências possíveis no intervalo de freqüência entre ν e $\nu + d\nu$, que denominamos $N(\nu)\, d\nu$. Para obtermos essa quantidade, basta que contemos o número de pontos sobre o eixo n que estão entre esses dois limites, que são construídos de forma a corresponderem às freqüências ν e $\nu + d\nu$, respectivamente. Como os pontos estão distribuídos uniformemente sobre o eixo n, é evidente que o número de pontos entre esses dois limites será proporcional a $d\nu$, mas não dependerá de ν. De fato, é fácil verificar que $N(\nu)\, d\nu = (2a/c)\, d\nu$. No entanto, devemos multiplicar essa expressão por um fator dois, pois, para cada uma das freqüências possíveis, há na realidade duas ondas independentes, correspondendo aos dois possíveis estados de polarização das ondas eletromagnéticas. Então temos

$$N(\nu)\, d\nu = \frac{4a}{c} d\nu \quad (1\text{-}11)$$

Isto completa o cálculo do número de ondas estacionárias para o caso artificial de uma cavidade unidimensional.

O cálculo acima torna evidente a generalização para o caso real de uma cavidade tridimensional. Essa extensão é indicada na figura 1-6. Neste caso, o conjunto de pontos uniformemente distribuídos ao longo de um único eixo n é substituído por um arranjo tridimensional uniforme de pontos cujas três coordenadas são valores inteiros tomados ao longo de três eixos n mutuamente perpendiculares. *Cada ponto* do arranjo corresponde a uma possível onda estacionária tridimensional. Os valores inteiros de n_x, n_y e n_z especificados para cada ponto dão o número de nós das componentes x, y e z, respectivamente, da onda tridimensional*. O processo é equivalente a decompormos uma onda tridimensional (isto é, que se propaga numa direção arbitrária) nas três ondas unidimensionais que a compõem. O número de freqüências permitidas no intervalo de freqüência entre ν e $\nu + d\nu$ é igual ao número de pontos contidos entre camadas de raios correspondentes às freqüências ν e $\nu + d\nu$, respectivamente; este número será proporcional ao volume contido entre essas duas camadas, pois os pontos se distribuem uniformemente. É evidente, portanto, que $N(\nu)\, d\nu$ será proporcional a $\nu^2 d\nu$, sendo o primeiro fator, ν^2, proporcional à área das camadas, e o segundo, $d\nu$, à distância entre elas. No exemplo abaixo, faremos esse cálculo detalhadamente, e obteremos

$$N(\nu)\, d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2\, d\nu \quad (1\text{-}12)$$

sendo $V = a^3$, o volume da cavidade.

* O leitor poderá verificar, examinando a fig. 1-4, que o número de nós de cada componente é $n_i - 1$, para $i = x, y, z$, não sendo contados os extremos do intervalo. (N. do T.)

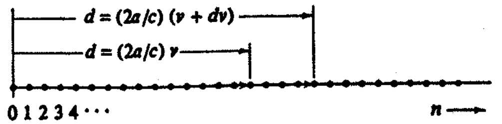


FIGURA 1-5. Os valores possíveis do índice n, que determinam os possíveis valores da freqüência em uma cavidade unidimensional de comprimento a.

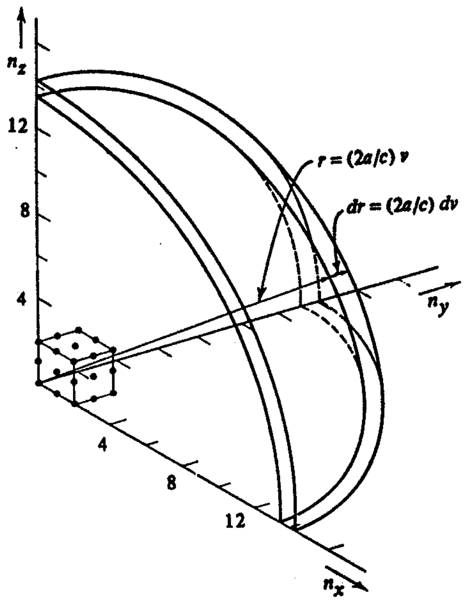


FIGURA 1-6. As freqüências possíveis em uma cavidade tridimensional com a forma de um cubo cuja aresta mede a são determinadas por três índices n_x, n_y e n_z, em que cada um deles pode assumir apenas valores inteiros. Para que o desenho não fique sobrecarregado, apenas poucos dos muitos pontos correspondendo a conjuntos destes índices são mostrados.

EXEMPLO 1-3

Obter (1-12), que dá o número de ondas eletromagnéticas estacionárias possíveis em cada intervalo de freqüência, para o caso de uma cavidade tridimensional na forma de um cubo de paredes metálicas cujas arestas têm comprimento a.

Consideremos radiação de comprimento de onda λ e freqüência $\nu = c/\lambda$, propagando-se na direção definida pelos três ângulos α, β, γ, como mostrados na figura 1-7. A radiação deve ser uma onda estacionária, já que todas suas três componentes são ondas estacionárias. Indicamos as localizações de alguns dos nós fixos da onda estacionária por um conjunto de planos perpendiculares à direção de propagação α, β, γ. A distância entre esses planos nodais da radiação é exatamente $\lambda/2$, onde λ é seu comprimento de onda. Também indicamos as localizações, nos três eixos, dos nós das três componentes. As distâncias entre estes nós são

$$\lambda_x/2 = \lambda/2\cos\alpha$$
$$\lambda_y/2 = \lambda/2\cos\beta \qquad (1\text{-}13)$$
$$\lambda_z/2 = \lambda/2\cos\gamma$$

Vamos escrever as expressões para os valores, nos três eixos, dos campos elétricos das três componentes. São

$$E(x,t) = E_{0_x} \operatorname{sen}(2\pi x/\lambda_x) \operatorname{sen}(2\pi\nu t)$$
$$E(y,t) = E_{0_y} \operatorname{sen}(2\pi y/\lambda_y) \operatorname{sen}(2\pi\nu t)$$
$$E(z,t) = E_{0_z} \operatorname{sen}(2\pi z/\lambda_z) \operatorname{sen}(2\pi\nu t)$$

A expressão para a componente x representa uma onda com amplitude máxima E_{0_x}, com variação espacial $\operatorname{sen}(2\pi x/\lambda_x)$, e que oscila com freqüência ν. Como $\operatorname{sen}(2\pi x/\lambda_x)$ é zero para $2x/\lambda_x = 0, 1, 2, 3, \ldots$, a onda é uma onda estacionária de comprimento de onda λ_x, porque tem nós fixos separados pela distância $\Delta x = \lambda_x/2$. As expressões para as componentes y e z representam ondas estacionárias de amplitudes máximas E_{0_y} e E_{0_z} e comprimentos de onda λ_y e λ_z, mas todas as três ondas estacionárias componentes oscilam com a freqüência ν da radiação. Observemos que essas expressões automaticamente satisfazem à condição de que a componente x tenha um nó em $x = 0$, a componente y tenha um nó em $y = 0$ e a componente z tenha um nó em $z = 0$. Para que elas também satisfaçam à condição de que a componente x tenha um nó em $x = a$, a componente y tenha um nó em $y = a$ e a componente z tenha um nó em $z = a$, façamos

$$2x/\lambda_x = n_x \qquad \text{para } x = a$$
$$2y/\lambda_y = n_y \qquad \text{para } y = a$$
$$2z/\lambda_z = n_z \qquad \text{para } z = a$$

onde $n_x = 1, 2, 3, \ldots; n_y = 1, 2, 3, \ldots; n_z = 1, 2, 3, \ldots$ Usando (1-13) estas condições ficam

$$(2a/\lambda)\cos\alpha = n_x \qquad (2a/\lambda)\cos\beta = n_y \qquad (2a/\lambda)\cos\gamma = n_z$$

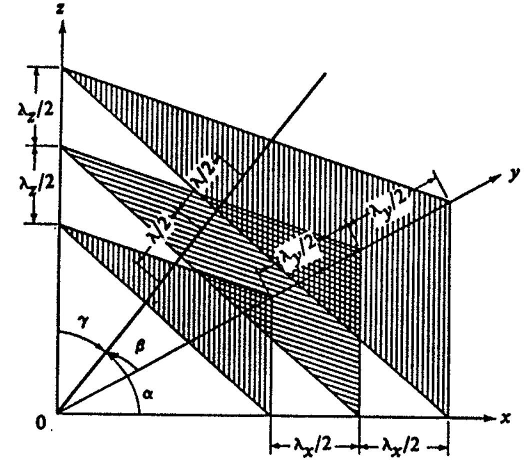


FIGURA 1-7. Os planos nodais de uma onda estacionária que se propaga em uma certa direção em uma cavidade cúbica.

Elevando os dois membros dessas equações ao quadrado e somando-as, obtemos

$$(2a/\lambda)^2(\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma) = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

Os ângulos α, β, γ têm a propriedade

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$$

Portanto

$$2a/\lambda = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

onde n_x, n_y e n_z podem assumir qualquer valor inteiro. Essa equação descreve a limitação que existe para os possíveis comprimentos de onda da radiação eletromagnética contida na cavidade.

Vamos novamente continuar a discussão em termos das freqüências possíveis, em vez dos comprimentos de onda possíveis. Elas são

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{c}{2a}\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \tag{1-14a}$$

Vamos agora contar o número de freqüências possíveis em um dado intervalo de freqüência, construindo uma rede cúbica uniforme em um octante de um sistema de coordenadas retangulares, de tal forma que as três coordenadas de cada ponto da rede sejam iguais a um conjunto possível de três inteiros n_x, n_y, n_z (vide figura 1-6). Por construção, cada ponto da rede corresponde a uma possível freqüência. Além disso, $N(\nu)d\nu$, o número de freqüências permitidas entre ν e $\nu + d\nu$, é igual a $N(r)dr$, o número de pontos contidos entre camadas concêntricas de raios r e $r + dr$, onde

$$r = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

De (1-14a), isto fica

$$r = \frac{2a}{c}\nu \tag{1-14b}$$

Como $N(r)\,dr$ é igual ao volume compreendido entre as camadas, multiplicado pela densidade dos pontos da rede, e já que, por construção, a densidade é um, $N(r)\,dr$ é simplesmente

$$N(r)\,dr = \frac{1}{8}4\pi r^2\,dr = \frac{\pi r^2\,dr}{2} \tag{1-15}$$

Igualando essa expressão a $N(\nu)\,d\nu$, e calculando $r^2\,dr$ de (1-14b), obtemos

$$N(\nu)\,d\nu = \frac{\pi}{2}\left(\frac{2a}{c}\right)^3 \nu^2\,d\nu$$

Com isto terminamos o cálculo, mas ainda devemos multiplicar este resultado por um fator 2, pois, para cada freqüência possível que consideramos, há, na realidade, duas ondas independentes, correspondentes aos dois possíveis estados de polarização da radiação eletromagnética. Portanto obtivemos (1-12). Pode-se mostrar que $N(\nu)$ independe da forma suposta da cavidade, e que depende apenas de seu volume. ▲

Observemos que há uma diferença muito significativa entre os resultados obtidos para o caso de uma cavidade tridimensional real e os resultados obtidos anteriormente para o caso artificial de uma cavidade unidimensional. Veremos que o fator ν^2 encontrado em (1-12), mas não em (1-11), desempenhará um papel fundamental nos argumentos que se seguem. Este fator aparece, basicamente, porque vivemos em um mundo tridimensional – sendo a potência à qual ν está elevado igual a essa dimensionalidade menos um. Embora Planck, ao solucionar as sérias discrepâncias entre a teoria clássica e a experiência, tenha questionado certos pontos que se tinham como obviamente verdadeiros, nem ele nem outras pessoas trabalhando no problema questionaram (1-12). Era, e ainda é, geralmente aceito que (1-12) é válida.

Agora temos uma contagem do número de ondas estacionárias. O próximo passo na teoria clássica de Rayleigh-Jeans da radiação de corpo negro é fazer o cálculo da energia total média

associada a cada onda estacionária de freqüência ν. De acordo com a física clássica, a energia de uma onda pode ter qualquer valor, desde zero até infinito, sendo este valor proporcional ao quadrado do módulo de sua amplitude constante E_0. No entanto, para um sistema contendo um grande número de entes físicos do mesmo tipo, que estão em equilíbrio térmico entre si a uma temperatura T, a física clássica faz uma previsão bem definida dos valores *médios* das energias destes entes. Isto se aplica ao nosso caso, já que o grande número de ondas estacionárias que constituem a radiação térmica dentro da cavidade são entes do mesmo tipo que estão em equilíbrio térmico entre si a uma temperatura T, a temperatura das paredes da cavidade. O equilíbrio térmico é garantido pelo fato de que as paredes de qualquer cavidade real vão sempre absorver e irradiar novamente, em diferentes freqüências e direções, mesmo uma pequena quantidade da radiação incidente sobre elas, e, portanto, as diferentes ondas estacionárias podem trocar de energia gradualmente, como é necessário para que o equilíbrio seja mantido.

A previsão vem da teoria cinética clássica, e é chamada *lei ou princípio da equipartição da energia*. Esta lei afirma que, para um sistema de moléculas de um gás em equilíbrio térmico a uma temperatura T, a energia cinética média de uma molécula por grau de liberdade é $kT/2$, onde $k = 1{,}38 \times 10^{-23}$ joule/°K, e é chamada *constante de Boltzman*. A lei se aplica, na realidade, a qualquer sistema clássico que contenha, no equilíbrio, um grande número de entes do mesmo tipo. Para o caso considerado, os entes são as ondas estacionárias que têm um grau de liberdade, a amplitude de seu campo elétrico. Portanto, em média, todas suas energias *cinéticas* têm o mesmo valor, $kT/2$. No entanto, cada onda estacionária que oscila senoidalmente tem uma energia *total* que é igual a duas vezes a sua energia cinética média. Esta é uma propriedade usual de sistemas físicos que têm um único grau de liberdade e que executam oscilações harmônicas simples com o tempo; casos familiares são um pêndulo ou uma mola. Portanto, cada onda estacionária na cavidade tem, de acordo com a lei de equipartição clássica, uma energia total média

$$\bar{\mathcal{E}} = kT \tag{1-16}$$

O ponto mais importante a ser notado é que se prevê que a energia total média tem o mesmo valor para todas as ondas estacionárias na cavidade, independentemente de suas freqüências.

A energia por unidade de volume no intervalo de freqüência de ν a $\nu + d\nu$ do espectro de corpo negro de uma cavidade a temperatura T é portanto o produto da energia média por onda estacionária vezes o número de ondas estacionárias no intervalo de freqüência, dividido pelo volume da cavidade. De (1-15) e (1-16) obtemos finalmente o resultado

$$\rho_T(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3}d\nu \tag{1-17}$$

Esta é a *fórmula de Rayleigh-Jeans para a radiação de corpo negro*.

Na figura 1-8 comparamos as previsões dessa equação com os dados experimentais. A discrepância é evidente. No limite de baixas freqüências, o espectro clássico se aproxima dos resultados experimentais, mas, à medida que a freqüência cresce, a previsão teórica vai a infinito. A experiência nos mostra que a densidade de energia sempre permanece finita, como é óbvio que deveria permanecer; na realidade, a densidade de energia vai a zero para freqüências muito altas. O comportamento grosseiramente não realista da previsão da teoria clássica para altas freqüências é conhecido na física como a "catástrofe do ultravioleta". O termo sugere e enfatiza a não validade da teoria clássica nesta região.

1-4 TEORIA DE PLANCK DA RADIAÇÃO DE CAVIDADE

Ao tentar solucionar a discrepância entre a teoria e a experiência, Planck foi levado a considerar a hipótese de uma violação da lei da equipartição da energia sobre a qual a teoria se ba-

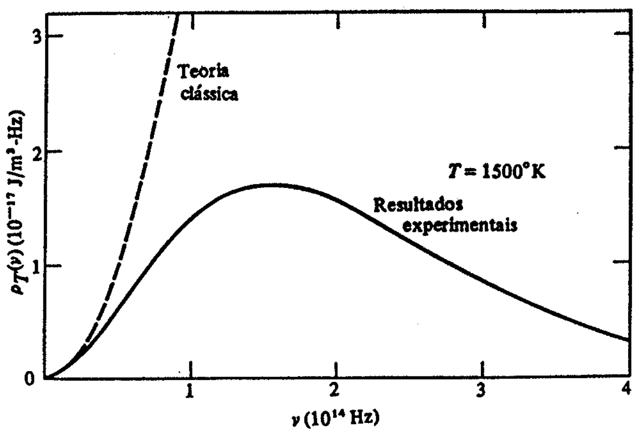


FIGURA 1-8. A previsão de Rayleigh-Jeans (linha pontilhada) em comparação com os resultados experimentais (linha sólida) para a densidade de energia de uma cavidade de corpo negro, mostrando a discrepância séria chamada de catástrofe do ultravioleta.

seava. Da figura 1-8 é claro que a lei dá resultados satisfatórios para baixas freqüências. Portanto, podemos supor

$$\bar{\mathcal{E}} \underset{\nu \to 0}{\to} kT \tag{1-18}$$

isto é, a energia total média tende a kT quando a freqüência se aproxima de zero. A discrepância para altas freqüências poderia ser eliminada se houvesse, por algum motivo, um corte, de forma que

$$\bar{\mathcal{E}} \underset{\nu \to \infty}{\to} 0 \tag{1-19}$$

isto é, se a energia total média tender a zero quando a freqüência tender a infinito. Em outras palavras, Planck descobriu que, nas circunstâncias que predominam no caso da radiação de corpo negro, a energia média das ondas estacionárias é uma função da freqüência $\bar{\mathcal{E}}(\nu)$, com as propriedades indicadas em (1-18) e (1-19). Isto contradiz a lei da equipartição da energia que associa à energia média $\bar{\mathcal{E}}$ um valor independente da freqüência.

Voltemos à origem da lei da equipartição. Ela surge, basicamente, de um resultado mais compreensível da teoria cinética clássica, a distribuição de Boltzmann. (Os argumentos que levam à distribuição de Boltzmann estão desenvolvidas no Apêndice C, para os estudantes que ainda não têm familiaridade com ela.) Vamos aqui utilizar uma *forma especial da distribuição de Boltzmann*

$$P(\mathcal{E}) = \frac{e^{-\mathcal{E}/kT}}{kT} \tag{1-20}$$

na qual $P(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$ é a probabilidade de encontrar um dado ente de um sistema com energia no intervalo entre $\mathcal{E}$ e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$, quando o número de estados de energia para o ente nesse intervalo independe de $\mathcal{E}$. Supõe-se que o sistema contém um grande número de entes do mesmo tipo em equilíbrio térmico a temperatura T, e k representa a constante de Boltzmann. As energias dos entes no sistema que estamos considerando, um conjunto de ondas estacionárias oscilando em movimento harmônico simples em equilíbrio térmico em uma cavidade de corpo negro, são governadas por (1-20).

A função de distribuição de Boltzmann está intimamente relacionada à função de distribuição de Maxwell para a energia de uma molécula num sistema de moléculas em equilíbrio térmico. De fato, a exponencial na distribuição de Boltzmann é responsável pelo fator exponencial na distribuição de Maxwell. O fator $\mathcal{E}^{1/2}$, que alguns estudantes já devem ter visto na distribuição de Maxwell, resulta do fato que o número de estados de energia para uma molécula no intervalo de $\mathcal{E}$ a $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ não é independente de $\mathcal{E}$, mas sim aumenta proporcionalmente a $\mathcal{E}^{1/2}$.

A função de distribuição de Boltzmann nos dá informações completa sobre as energias dos entes no nosso sistema, incluindo, é claro, o valor médio $\bar{\mathcal{E}}$ das energias. Este pode ser obtido de $P(\mathcal{E})$ usando-se (1-20)

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{\int_{\infty}^{\infty} \mathcal{E}P(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}}{\int_{0}^{\infty} P(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}} \tag{1-21}$$

O integrando no numerador é a energia $\mathcal{E}$, com peso dado pela probabilidade que o ente tem de ser encontrado com esta energia. Integrando-se sobre todas as energias possíveis, obtém-se o valor médio desta energia. O denominador é a probabilidade de encontrar o ente com *qualquer* energia e portanto tem valor um. A integral no numerador pode ser calculada, e o resultado é justamente a lei da equipartição da energia

$$\bar{\mathcal{E}} = kT \tag{1-22}$$

Em vez de fazermos todo o cálculo aqui, é melhor, para os argumentos que se seguem, observarmos os gráficos de $P(\mathcal{E})$ e $\bar{\mathcal{E}}$ mostrados na parte superior da figura 1-9. Esta figura é o gráfico de $P(\mathcal{E})$ em função de $\mathcal{E}$. Seu valor máximo, $1/kT$, ocorre para $\mathcal{E} = 0$, e o valor de $P(\mathcal{E})$ decresce suavemente à medida que $\mathcal{E}$ cresce, se aproximando de zero quando $\mathcal{E} \to \infty$. Isto é, o resultado que seria encontrado com maior probabilidade em uma medida de $\mathcal{E}$ é zero. Mas a média $\bar{\mathcal{E}}$ dos resultados que seriam obtidos num grande número de medidas de $\mathcal{E}$ é maior do que zero, como é mostrado na abscissa da figura do alto; já que muitas medidas de $\mathcal{E}$ vão dar valores maiores que zero. A parte de baixo da figura 1-9 indica o cálculo de $\bar{\mathcal{E}}$ a partir de $P(\mathcal{E})$.

A grande contribuição de Planck surgiu quando ele descobriu que poderia obter o corte necessário, indicado em (1-19), se modificasse o cálculo que leva de $P(\mathcal{E})$ a $\bar{\mathcal{E}}$, tratando a energia $\mathcal{E}$ como se ela fosse uma *variável discreta* em vez de uma *variável contínua*, como sempre foi considerada na física clássica. Quantitativamente, isto pode ser feito reescrevendo-se (1-21) em termos de uma soma, em vez de uma integral. Veremos logo que isto não é difícil de ser feito, mas será muito mais instrutivo estudarmos em primeiro lugar a representação gráfica na figura 1-10.

Planck supôs que a energia $\mathcal{E}$ poderia ter apenas certos valores discretos, em vez de qual-

quer valor, e que os valores discretos da energia fossem uniformemente distribuídos; isto é, ele tomou

$$\mathcal{E} = 0, \Delta\mathcal{E}, 2\Delta\mathcal{E}, 3\Delta\mathcal{E}, 4\Delta\mathcal{E}, \ldots \tag{1-23}$$

como o conjunto de valores possíveis da energia. Aqui $\Delta\mathcal{E}$ é o intervalo constante entre valores possíveis sucessivos da energia. A parte superior da figura 1-10 ilustra um cálculo de $\bar{\mathcal{E}}$ a partir

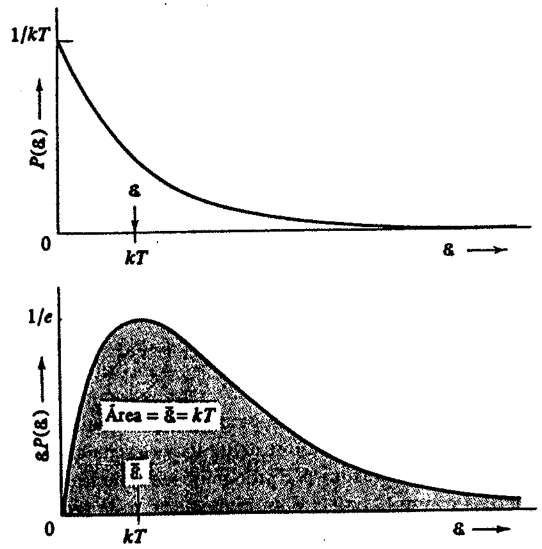


FIGURA 1-9. *Ao alto*: Gráfico da distribuição de probabilidade de Boltzmann $P(\mathcal{E}) = e^{-\mathcal{E}/kT}/kT$. O valor médio da energia $\mathcal{E}$ para essa distribuição é $\bar{\mathcal{E}} = kT$, que é a lei clássica da equipartição da energia. Para calcular este valor de $\bar{\mathcal{E}}$, integramos $\mathcal{E}P(\mathcal{E})$ de zero até infinito. Esta é a quantidade da qual estamos calculando a média, $\mathcal{E}$, multiplicada pela probabilidade relativa $P(\mathcal{E})$ com a qual o valor $\mathcal{E}$ será obtido numa medida da energia. *Embaixo*: Um gráfico de $\mathcal{E}P(\mathcal{E})$. A área sob essa curva dá o valor de $\bar{\mathcal{E}}$.

de $P(\mathcal{E})$, para um caso no qual $\Delta\mathcal{E} \ll kT$. Neste caso, o resultado obtido é $\bar{\mathcal{E}} \simeq kT$. Ou seja, obtém-se um valor essencialmente igual ao resultado clássico, já que o intervalo $\Delta\mathcal{E}$ é muito pequeno comparado ao intervalo de 0 a kT no qual $P(\mathcal{E})$ varia de forma significativa; neste caso não faz nenhuma diferença fundamental se $\mathcal{E}$ é discreta ou contínua. A parte do meio da figura 1-10 ilustra o caso no qual $\Delta\mathcal{E} \simeq kT$. Aqui encontramos $\bar{\mathcal{E}} < kT$, porque a maioria dos entes têm energia $\mathcal{E} = 0$, já que $P(\mathcal{E})$ tem um valor muito pequeno para o primeiro valor possível não nulo $\Delta\mathcal{E}$, de forma que $\mathcal{E} = 0$ domina o cálculo do valor médio de $\mathcal{E}$, e obtém-se um resultado menor. O efeito do fato de $\mathcal{E}$ ser discreto é visto mais claramente, no entanto, na parte de baixo da figura 1-10, que ilustra um caso no qual $\Delta\mathcal{E} \gg kT$. Neste caso, a probabilidade de encontrarmos um ente com qualquer dos valores de energia possíveis maior que zero é desprezível, já que $P(\mathcal{E})$ é extremamente pequeno para todos esses valores, e o resultado obtido é $\bar{\mathcal{E}} \ll kT$.

Recapitulando, Planck descobriu que ele poderia obter $\bar{\mathcal{E}} \simeq kT$ quando a diferença entre energias sucessivas $\Delta\mathcal{E}$ for pequena, e $\bar{\mathcal{E}} \simeq 0$ quando $\Delta\mathcal{E}$ é grande. Como ele precisava obter o

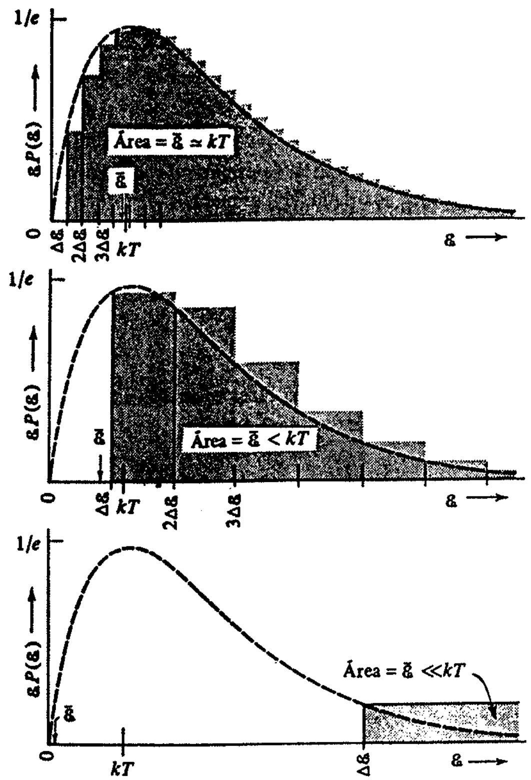


FIGURA 1-10. *Ao alto*: Se a energia $\mathcal{E}$ não é uma variável contínua, mas sim restrita a valores discretos $0, \Delta\mathcal{E}, 2\Delta\mathcal{E}, 3\Delta\mathcal{E}, \ldots$, como indicado pelos traços no eixo $\mathcal{E}$ da figura, a integral utilizada para o cálculo do valor médio $\bar{\mathcal{E}}$ deve ser substituída por uma soma. O valor médio é então uma soma das áreas dos retângulos, cada um de largura $\Delta\mathcal{E}$, e com alturas dadas pelo valor possível de $\mathcal{E}$ multiplicado pelo valor de $P(\mathcal{E})$ no começo de cada intervalo. Nesta figura, $\Delta\mathcal{E} \ll kT$, e como as energias possíveis estão bastante próximas, a área de todos os retângulos não difere quase da área sob a curva suave. Portanto o valor médio $\bar{\mathcal{E}}$ é quase igual a kT, o valor obtido na figura 1-9. *Meio*: $\Delta\mathcal{E} \simeq kT$, e $\bar{\mathcal{E}}$ tem um valor menor do que no caso da figura de cima. *Embaixo*: $\Delta\mathcal{E} \gg kT$, e $\bar{\mathcal{E}}$ é mais reduzido ainda. Nas três figuras os retângulos mostram a contribuição para a área total de $\mathcal{E}P(\mathcal{E})$, para cada energia possível. O retângulo para $\mathcal{E} = 0$ tem, é claro, sempre, altura zero. Isto causa um efeito bastante grande na área total, se as larguras dos retângulos são grandes.

primeiro resultado para baixos valores da freqüência ν, e o segundo para grandes valores de ν, ele obviamente precisava fazer de $\Delta\mathcal{E}$ uma função crescente de ν. Alguns cálculos lhe mostraram que se poderia tomar a relação mais simples possível entre $\Delta\mathcal{E}$ e ν com essa propriedade. Isto é, ele supôs que essas grandezas fossem proporcionais

$$\Delta\mathcal{E} \propto \nu \tag{1-24}$$

Escrito na forma de uma equação em vez de uma proporcionalidade, temos

$$\Delta \mathcal{E} = h\nu \qquad (1\text{-}25)$$

onde h é a constante de proporcionalidade.

Cálculos posteriores permitiram a Planck determinar o valor da constante h, obtendo o valor que ajustava melhor sua teoria aos dados experimentais. O valor por ele obtido estava bem próximo do valor atualmente aceito

$$h = 6{,}63 \times 10^{-34} \text{ joule-s}$$

Esta constante, muito famosa, é chamada *constante de Planck*.

A fórmula obtida por Planck para $\bar{\mathcal{E}}$, ao fazer o cálculo da soma de forma análoga ao da integral em (1-21), e que obteremos no exemplo 1-4, é

$$\bar{\mathcal{E}}(\nu) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \qquad (1\text{-}26)$$

como $e^{h\nu/kT} \to 1 + h\nu/kT$ quando $h\nu/kT \to 0$, vemos que $\bar{\mathcal{E}}(\nu) \to kT$ neste limite, como é previsto por (1-18). No limite $h\nu/kT \to \infty$, $e^{h\nu/kT} \to \infty$, e $\bar{\mathcal{E}}(\nu) \to 0$, de acordo com a previsão de (1-19).

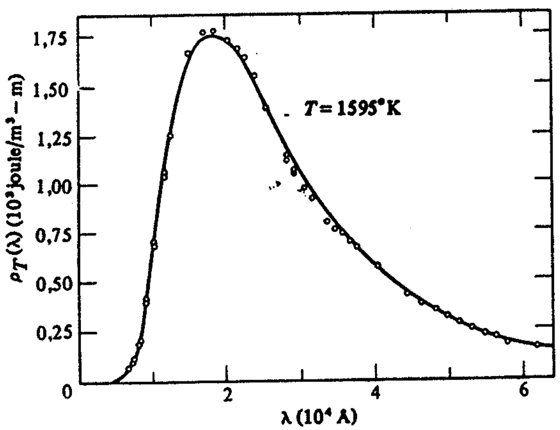


FIGURA 1-11. A previsão de Planck para a densidade de energia (linha sólida) comparada aos resultados experimentais (círculos) para a densidade de energia de um corpo negro. Os dados foram divulgados por Coblentz em 1916 e foram obtidos para uma temperatura de 1595°K. O autor observou em seu artigo que, após traçar as curvas da energia espectral resultantes de suas medidas, "devido ao cansaço da vista, foi impossível nos meses seguintes dar atenção à análise dos dados". Os dados, quando finalmente analisados, levaram a um valor de $6{,}57 \times 10^{-34}$ joule-s para a constante de Planck.

A fórmula que ele imediatamente obteve para a densidade de energia do espectro do corpo negro, usando esse resultado para $\bar{\mathcal{E}}(\nu)$ em vez do valor clássico $\bar{\mathcal{E}} = kT$, é

$$\rho_T(\nu)\, d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \qquad (1\text{-}27)$$

Este é o *espectro de corpo negro de Planck*. A figura 1-11 mostra uma comparação do resultado da teoria de Planck (expresso em termos de comprimento de onda) com os resultados experimentais para uma temperatura $T = 1595$°K. Os resultados experimentais estão em total acordo com a fórmula de Planck, para qualquer temperatura.

Devemos lembrar que Planck não alterou a distribuição de Boltzmann. "Tudo" que ele fez foi tratar a energia das ondas estacionárias eletromagnéticas, oscilando senoidalmente com o tempo, como grandeza discreta em vez de contínua.

EXEMPLO 1-4

Obter a expressão de Planck para a energia média $\bar{\mathcal{E}}$ e também para o espectro de corpo negro.

A quantidade $\bar{\mathcal{E}}$ é calculada a partir da razão entre as somas

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{E} P(\mathcal{E})}{\sum_{n=0}^{\infty} P(\mathcal{E})}$$

análoga à razão entre as integrais em (1-21). Deve-se usar somas porque, com o postulado de Planck, a energia $\mathcal{E}$ se torna uma variável discreta, que assume apenas os valores $\mathcal{E} = 0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \ldots$ Isto é, $\mathcal{E} = nh\nu$, onde $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Substituindo-se esta expressão na distribuição de Boltzmann $P(\mathcal{E}) = e^{-\mathcal{E}/kT}\, kT$, temos

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{nh\nu}{kT} e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{kT} e^{-nh\nu/kT}} = kT \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\alpha e^{-n\alpha}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}} \qquad \text{onde } \alpha = \frac{h\nu}{kT}$$

Isto, por sua vez, pode ser calculado mais facilmente se notarmos que

$$-\alpha \frac{d}{d\alpha} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha} = \frac{-\alpha \frac{d}{d\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}} = \frac{-\sum_{n=0}^{\infty} \alpha \frac{d}{d\alpha} e^{-n\alpha}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\alpha e^{-n\alpha}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}}$$

de forma que

$$\bar{\mathcal{E}} = kT\left(-\alpha \frac{d}{d\alpha} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}\right) = -h\nu \frac{d}{d\alpha} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}$$

Mas

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha} = 1 + e^{-\alpha} + e^{-2\alpha} + e^{-3\alpha} + \cdots$$
$$= 1 + X + X^2 + X^3 + \cdots \qquad \text{onde } X = e^{-\alpha}$$

e

$$(1 - X)^{-1} = 1 + X + X^2 + X^3 + \cdots$$

de forma que

$$\bar{\mathcal{E}} = -h\nu \frac{d}{d\alpha} \ln (1 - e^{-\alpha})^{-1}$$

$$= \frac{-h\nu}{(1 - e^{-\alpha})^{-1}}(-1)(1 - e^{-\alpha})^{-2} e^{-\alpha}$$

$$= \frac{h\nu e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} = \frac{h\nu}{e^{\alpha} - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Obtivemos (1-26) para a energia média de uma onda estacionária eletromagnética de freqüência ν. Multiplicando essa expressão por (1-12), o número $N(\nu)\,d\nu$ de ondas que têm esta freqüência, obtido no exemplo 1-3, obtemos imediatamente o espectro de corpo negro de Planck, (1-27). ▲

EXEMPLO 1-5

É conveniente, na análise de resultados experimentais, como na figura 1-11, expressarmos o espectro de corpo negro de Planck em função do comprimento de onda λ em vez da freqüência ν. Obter $\rho_T(\lambda)$, a expressão para o espectro de Planck em função do comprimento de onda, a partir de $\rho_T(\nu)$, a expressão para o espectro em função da freqüência. A quantidade $\rho_T(\lambda)$ é definida a partir da igualdade $\rho_T(\lambda)\,d\lambda = -\rho_T(\nu)\,d\nu$.

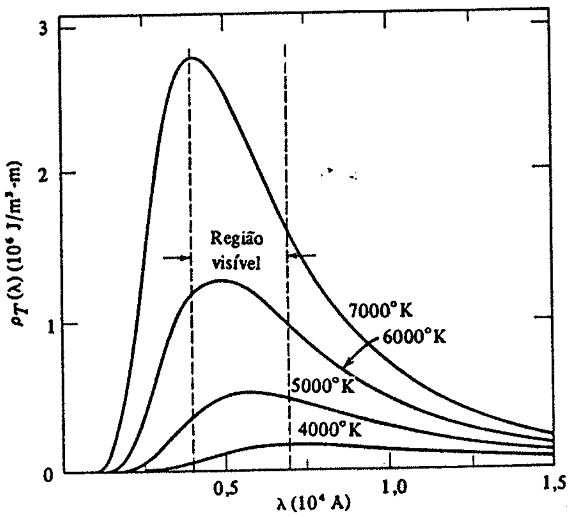


FIGURA 1-12. A densidade de energia de Planck da radiação de corpo negro a várias temperaturas em função do comprimento de onda. Observe que o comprimento de onda no qual a curva atinge seu máximo decresce à medida que a temperatura cresce.

O sinal menos indica que, embora $\rho_T(\lambda)$ e $\rho_T(\nu)$ sejam ambos positivos, $d\nu$ e $d\lambda$ têm sinais opostos. (Um acréscimo na freqüência causa um decréscimo correspondente no comprimento de onda.)

Da relação $\nu = c/\lambda$ temos $d\nu = -(c/\lambda^2)\,d\lambda$, ou $d\nu/d\lambda = -(c/\lambda^2)$, de forma que

$$\rho_T(\lambda) = -\rho_T(\nu)\frac{d\nu}{d\lambda} = \rho_T(\nu)\frac{c}{\lambda^2}$$

Se fizermos agora $\nu = c/\lambda$ em (1-27) obtemos

$$\rho_T(\lambda)\,d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \qquad (1\text{-}28)$$

Na figura 1-12 mostramos um gráfico de $\rho_T(\lambda) \times \lambda$ para várias temperaturas diferentes. A mudança da "cor vermelha" para a "cor branca" e para a "cor azul" da radiação térmica, à medida que a temperatura aumenta, se torna evidente quando estudamos a distribuição de energia radiante em função do comprimento de onda para temperaturas crescentes. ▲

A lei de Stefan, (1-2), e a lei do deslocamento de Wien, (1-3), podem ser obtidas a partir da fórmula de Planck. Ajustando-as aos resultados experimentais, podemos determinar os valores das constantes h e k. A lei de Stefan é obtida integrando-se a lei de Planck sobre todo o espectro de comprimento de onda. Obtém-se que a radiância é proporcional à quarta potência da temperatura, sendo a constante de proporcionalidade $2\pi^5 k^4/15c^2h^3$ identificada com σ, a constante de Stefan, que tem o valor determinado experimentalmente de $5{,}67 \times 10^{-8}$ W/m²–°K⁴. A lei do deslocamento de Wien é obtida fazendo-se $d\rho(\lambda)/d\lambda = 0$. Encontramos $\lambda_{max}T = 0{,}2014hc/k$, e identificamos o lado direito desta equação com a constante de Wien, determinada experimentalmente como sendo $2{,}898 \times 10^{-3}$ m–°K. Usando-se esses dois valores medidos, e supondo-se um valor para a velocidade da luz c, podemos calcular os valores de h e k. De fato, isto foi feito por Planck, estando os valores obtidos bastante próximos dos obtidos posteriormente por outros métodos.

1-5 O USO DA LEI DA RADIAÇÃO DE PLANCK NA TERMOMETRIA

A radiação emitida por um corpo quente pode ser usada para medir sua temperatura. Se a radiação total é usada, então, a partir da lei de Stefan-Boltzmann, sabemos que a razão entre as energias emitidas pelas duas fontes é igual à razão entre as quartas potências das temperaturas. No entanto, é difícil medir a radiação total da maioria das fontes, de forma que medimos, em vez dela, a radiância sobre uma faixa finita de comprimentos de onda. Aqui utilizamos a lei de radiação de Planck, que dá a radiância em função da temperatura e do comprimento de onda. Para radiação monocromática de comprimento de onda λ, a razão entre as intensidades espectrais emitidas por fontes a T_2 °K e a T_1 °K é dada pela lei de Planck como

$$\frac{e^{hc/\lambda kT_1} - 1}{e^{hc/\lambda kT_2} - 1}$$

Se T_1 é tomada como temperatura de referência padrão, então T_2 pode ser determinada relativamente a este valor, a partir desta expressão, medindo-se a razão experimentalmente. Esse procedimento é utilizado na Escala Prática de Temperatura Internacional, onde o ponto de fusão normal do ouro (1068°C) é tomado como o ponto fixo padrão. Isto é, o *pirômetro ótico* é ajustado de forma a comparar a radiância espectral de um corpo negro a temperatura desconhecida $T > 1068$°C com um corpo negro no ponto de fusão do ouro. Na prática, para levar em conta que a maioria das fontes não são corpos negros e que uma faixa espectral finita é usada em vez de radiação monocromática, devemos estender a teoria e adotar procedimentos especiais.

A maioria dos pirômetros óticos usa o olho como um detector e necessita de uma larga faixa espectral, de forma que haja suficiente energia para que o olho enxergue. O tipo mais simples e mais preciso de ins-

trumento usado para temperaturas acima do ponto de fusão do ouro é o pirômetro ótico de filamento (ver figura 1-13). A luz da fonte cuja temperatura queremos medir é focalizada sobre o filamento da lâmpada do pirômetro, e varia-se a corrente na lâmpada até que o filamento pareça sumir na imagem da fonte. Uma calibração cuidadosa e potenciômetros de precisão asseguram uma medida precisa da temperatura.

Um exemplo particularmente interessante na categoria geral da termometria usando a radiação de corpo negro foi descoberto por Dicke, Penzias e Wilson na década de 1950. Usando um radiotelescópio que operava em um campo de comprimentos de onda de alguns milímetros a alguns centímetros, eles descobriram que o espectro de corpo negro da radiação eletromagnética, com uma temperatura característica de aproximadamente 3°K, está atingindo a Terra com igual intensidade em todas as direções. A uniformidade em direção indica que a radiação preenche o universo uniformemente. Os astrofísicos consideram essas medidas como

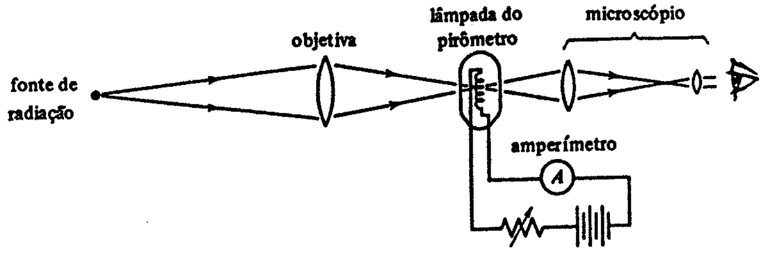


FIGURA 1-13. Diagrama esquemático de um pirômetro ótico.

uma forte evidência em favor da chamada "teoria do *big bang*"*, segundo a qual o universo estaria na forma de uma bola de fogo muito densa e quente de partículas e radiação há aproximadamente 10^{10} anos. Devido à expansão subseqüente e ao efeito Doppler, esperar-se-ia que a temperatura da radiação estivesse atualmente da ordem do valor observado de 3°K.

1-6 O POSTULADO DE PLANCK E SUAS IMPLICAÇÕES

A contribuição de Planck pode ser colocada na forma de um postulado, como se segue:

Qualquer ente físico com um grau de liberdade cuja "coordenada" é uma função senoidal do tempo (isto é, executa oscilações harmônicas simples) pode possuir apenas energias totais $\mathcal{E}$ *que satisfaçam à relação*

$$\mathcal{E} = nh\nu \qquad n = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

onde ν *é a freqüência da oscilação, e* h *uma constante universal.*

A palavra coordenada é usada em seu sentido geral, significando qualquer quantidade que descreva a condição instantânea do ente. São exemplos o comprimento de uma mola, a posição angular de um pêndulo e a amplitude de uma onda. Em todos esses exemplos as coordenadas são também funções senoidais do tempo.

Um diagrama de níveis de energia, como é mostrado na figura 1-14, nos dá uma forma conveniente de ilustrar o comportamento de um ente regido por esse postulado, e também é útil para ressaltar a diferença entre esse comportamento e o que seria esperado com base na física clássica. Em um diagrama desse tipo, indicamos por uma linha horizontal cada um dos possíveis estados de energia. A distância de uma linha à linha de energia zero é proporcional à energia to-

* A expressão *big bang* poderia ser traduzida como "grande explosão". Preferimos, entretanto, manter a expressão original, que é de uso corrente entre os físicos brasileiros que se referem aos modelos e teorias da origem do universo, segundo os quais teria havido uma tal "explosão" nos primórdios da formação do universo. Esta "explosão" justificaria o fato atualmente observado de que o universo está em expansão. (N. do T.)

tal à qual ela corresponde. Como o ente pode ter qualquer energia de zero a infinito, de acordo com a física clássica, o diagrama de níveis de energia clássico consiste de um contínuo de linhas que se estendem para cima a partir de zero. No entanto, o ente, executando oscilações harmônicas simples, pode ter apenas as energias totais discretas $\mathcal{E} = 0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \ldots$, caso ele obedeça ao postulado de Planck. Isto é indicado pelo conjunto discreto de linhas em seu diagrama de níveis de energia. A energia do ente que obedece ao postulado de Planck é dita *quantizada*, os estados de energia possíveis são ditos *estados quânticos*, e o inteiro n é dito *número quântico*.

É possível que o estudante se recorde de alguns sistemas físicos cujo comportamento parece estar em claro desacordo com o postulado de Planck. Por exemplo, um pêndulo comum executa oscilações harmônicas simples, e mesmo assim esse sistema certamente parece ser capaz de possuir um conjunto contínuo de energia. Antes de aceitarmos esse argumento, entretanto, faremos algumas estimativas numéricas simples relacionadas com este sistema.

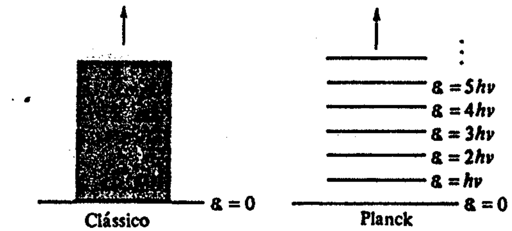


FIGURA 1-14. *À esquerda*: As energias possíveis para um sistema clássico, oscilando senoidalmente com freqüência ν, são distribuídas continuamente. *À direita*: As energias possíveis, de acordo com o postulado de Planck, são distribuídas discretamente, já que podem assumir apenas os valores $nh\nu$. Dizemos que a energia é quantizada, n sendo o número quântico de um estado quântico possível.

EXEMPLO 1-6

Um pêndulo, consistindo de uma massa de 0,01 kg, está suspenso por uma corda de 0,1 m de comprimento. Façamos a amplitude de sua oscilação tal que a corda em suas posições extremas faça um ângulo de 0,1 rad com a vertical. A energia do pêndulo diminui, por exemplo, devido a efeitos de atrito. A diminuição de energia observada é contínua ou descontínua?

A freqüência de oscilação do pêndulo é

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{g}{l}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{9{,}8\ \text{m/s}^2}{0{,}1\ \text{m}}} = 1{,}6/\text{s}$$

A energia do pêndulo é igual à sua energia potencial máxima

$$mgh = mgl\,(1 - \cos\theta) = 0{,}01\ \text{kg} \times 9{,}8\ \text{m/s}^2 \times 0{,}1\ \text{m} \times (1 - \cos 0{,}1)$$
$$= 5 \times 10^{-5}\ \text{joule}$$

A energia do pêndulo é quantizada, de forma que variações de energia ocorrem em saltos de valor $\Delta E = h\nu$; mas

$$\Delta E = h\nu = 6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{joule-s} \times 1{,}6/\text{s} = 10^{-33}\ \text{joule}$$

enquanto que $E = 5 \times 10^{-5}$ joule. Portanto, $\Delta E/E = 2 \times 10^{-29}$. Logo, para observarmos que a diminuição na energia é discreta, precisamos medi-la com precisão maior do que duas partes em 10^{29}. É evidente que mesmo o equipamento experimental mais sensível é totalmente incapaz de ter esta resolução em energia. ▲

Concluímos que experiências envolvendo um pêndulo comum não podem determinar se o postulado de Planck é válido ou não. O mesmo é válido para experiências em todos os outros sistemas mecânicos macroscópicos. O fato de h ser extremamente pequeno faz com que os níveis de energia destes sistemas estejam tão próximos uns dos outros que se torna impossível distingui-los de uma distribuição contínua. Sem dúvida, h poderia ser tomado como zero para sistemas clássicos, e, de fato, uma forma de reduzir as fórmulas quânticas ao seu limite clássico é fazer $h \to 0$ nessas fórmulas. Apenas quando consideramos sistemas nos quais ν é muito grande e/ou $\mathcal{E}$ é tão pequeno que $\Delta\mathcal{E} = h\nu$ é da ordem de $\mathcal{E}$ é que estamos em condições de testar o postulado de Planck. Exemplos são, evidentemente, as ondas estacionárias de alta freqüência na radiação de corpo negro. Muitos outros exemplos serão considerados nos próximos capítulos.

1-7 UM POUCO DE HISTÓRIA DA FÍSICA QUÂNTICA

Em sua forma original, o postulado de Planck não era tão abrangente quanto na forma em que o expusemos. O trabalho inicial de Planck foi feito tratando, detalhadamente, o comportamento de elétrons nas paredes do corpo negro e seu acoplamento ou interação com a radiação eletromagnética dentro da cavidade. Este acoplamento leva ao mesmo fator ν^2 que obtivemos em (1-12) se partirmos de argumentos mais gerais, devidos a Rayleigh e Jeans. Através deste acoplamento, Planck associou a energia a uma dada freqüência da radiação de corpo negro à energia de um elétron na parede oscilando senoidalmente com a mesma freqüência, e ele postulou apenas que a energia da partícula oscilante é quantizada. Somente mais tarde foi que Planck aceitou a idéia de que as próprias ondas eletromagnéticas eram quantizadas, e o postulado foi ampliado de forma a incluir qualquer ente cuja coordenada oscilasse senoidalmente.

Em princípio, Planck não estava certo se sua introdução da constante h era apenas um artifício matemático ou algo de significado físico mais profundo. Numa carta a R. W. Wood, Planck chamou seu postulado limitado de "um ato de desespero". "Eu sabia", escreveu, "que o problema (do equilíbrio entre matéria e radiação) é de fundamental significado para a física; eu sabia a fórmula que reproduz a distribuição de energia no espectro normal; uma interpretação teórica *tinha* que ser encontrada a qualquer custo, não interessando quão alto". Por mais de uma década, Planck tentou encaixar a idéia quântica dentro da teoria clássica. Em cada tentativa, ele parecia recuar de sua ousadia original, mas sempre gerava novas idéias e técnicas que a teoria quântica mais tarde adotou. Aparentemente, o que finalmente o convenceu da correção e do profundo significado de sua hipótese quântica foi o fato dessa hipótese levar a uma formulação mais exata da terceira lei da termodinâmica e do conceito estatístico de entropia.

Foi durante esse período de dúvida que Planck foi o editor do jornal alemão de pesquisa *Annalen der Physik*. Em 1905, ele recebeu o primeiro artigo de Einstein sobre a relatividade, e defendeu vigorosamente esse trabalho. Depois disso, tornou-se um dos patronos do jovem Einstein em círculos científicos, mas resistiu durante algum tempo às idéias emitidas por Einstein sobre a teoria quântica da radiação, que mais tarde confirmaram e estenderam o próprio trabalho de Planck. Einstein, cuja profunda visão do eletromagnetismo e da mecânica estatística talvez fosse inigualável nessa época, viu como resultado do trabalho de Planck a necessidade de uma reformulação completa na estatística e eletromagnetismo clássicos. Ele formulou previsões e interpretações de muitos fenômenos físicos que foram mais tarde notavelmente confirmados pelas experiências. No próximo capítulo, vamos voltar a um destes fenômenos e seguir um outro caminho em direção à mecânica quântica.

QUESTÕES

1. Um corpo negro sempre aparenta ser negro? Explique o termo corpo negro.
2. Cavidades formadas por carvões em brasa parecem mais brilhantes que os próprios carvões. É a temperatura em tais cavidades apreciavelmente maior do que a temperatura da superfície de um carvão incandescente exposto?
3. Se olharmos para o interior de uma cavidade cujas paredes são mantidas a uma temperatura constante, os destalhes do interior não são visíveis. Explique.
4. A relação $R_T = \sigma T^4$ é exata para corpos negros e vale para todas as temperaturas. Por que essa relação não é usada como base para uma definição de temperatura a, por exemplo, 100°C?
5. Um pedaço de metal brilha com uma cor vermelha brilhante a 1100°K. Nesta mesma temperatura, no entanto, um pedaço de quartzo absolutamente não brilha. Explique. (Sugestão: o quartzo é transparente à luz visível.)
6. Faça uma lista das funções de distribuição usadas normalmente nas ciências sociais (por exemplo, distribuição de famílias em relação à renda). Em cada caso, especifique se a variável cuja distribuição é descrita é discreta ou contínua.
7. Em (1-4), que relaciona a radiância espectral com a densidade de energia, que dimensões deveria ter a constande de proporcionalidade?
8. Qual é a origem da catástrofe do ultravioleta?
9. A lei da equipartição da energia requer que o calor específico dos gases seja independente da temperatura, o que não está de acordo com a experiência. Vimos que essa lei conduz à lei de radiação de Rayleigh-Jeans, que também não está de acordo com a experiência. Como você pode relacionar nestes dois casos a não validade da lei da equipartição?
10. Compare as definições e as dimensões da radiância espectral $R_T(\nu)$, da radiância R_T e a densidade de energia $\rho_T(\nu)$.
11. Por que se usa normalmente um pirômetro ótico para temperaturas acima do ponto de fusão do ouro e não abaixo dele? Quais objetos têm tipicamente suas temperaturas medidas dessa forma?
12. Há grandezas quantizadas na física clássica? É a energia quantizada na física clássica?
13. Faz sentido falar de quantização da carga em física? Em que isto é diferente da quantização da energia?
14. As partículas elementares parecem ter um conjunto discreto de massas de repouso. Pode-se encarar esse fato como uma quantização da massa?
15. Em muitos sistemas clássicos as freqüências possíveis são quantizadas. Cite alguns desses sistemas. Nestes casos a energia também é quantizada?
16. Mostre que a constante de Planck tem dimensões de momento angular. Isto necessariamente sugere que o momento angular é quantizado?
17. Para que os efeitos quânticos fossem perceptíveis no dia-a-dia de nossas vidas, qual deveria ser a ordem de grandeza mínima de h?

18. O que é que a radiação de corpo negro universal de 3°K nos diz, se é que diz algo, sobre a temperatura do espaço exterior?

19. A teoria de Planck sugere estados de energia atômica quantizados?

20. Discuta o fato memorável de que a descoberta de que a energia é discreta ter sido feita pela primeira vez na análise de um espectro contínuo emitido por átomos interagindo em um sólido, em vez de ter sido feita na análise de um espectro discreto tal como o emitido por um átomo isolado em um gás.

PROBLEMAS

1. Em que comprimento de onda um radiador de cavidade a 6000°K irradia mais por unidade de comprimento de onda?

2. Mostre que a constante de proporcionalidade em (1-4) é $4/c$. Isto é, mostre que a relação entre a radiância espectral $R_T(\nu)$ e a densidade de energia $\rho_T(\nu)$ é $R_T(\nu) = (c/4)\rho_T(\nu)\, d\nu$.

3. Considere duas cavidades de material e formato arbitrários, as duas a uma mesma temperatura T, ligadas por um tubo estreito no qual podem ser colocados filtros de cor (supostos ideais) que vão permitir a passagem apenas de radiação com uma dada freqüência ν. (a) Suponha que em uma certa freqüência ν', $\rho_T(\nu')\, d\nu$ para a cavidade 1 seja maior que $\rho_T(\nu')\, d\nu$ para a cavidade 2. Um filtro que permite a passagem apenas da freqüência ν' é colocado no tubo que liga as duas cavidades. Discuta o que vai acontecer em termos de fluxo de energia. (b) O que vai acontecer com as respectivas temperaturas? (c) Mostre que isto violaria a segunda lei da termodinâmica; portanto, prove que todos os corpos negros a uma mesma temperatura devem emitir radiação térmica com o mesmo espectro, independentemente dos detalhes de sua composição.

4. Um radiador de cavidade a 6000°K tem um orifício de 0,10 mm de diâmetro feito em sua parede. Ache a potência irradiada através do orifício no intervalo de comprimentos de onda entre 5500 Å e 5510 Å. (Sugestão: Veja problema 2.)

5. (a) Supondo que a temperatura da superfície do sol é 5700°K, use a lei de Stefan, (1.2), para determinar a massa de repouso perdida por segundo pelo sol sob forma de radiação. Considere o diâmetro do sol como sendo $1{,}4 \times 10^9$ m. (b) Que fração da massa de repouso do sol é perdida a cada ano sob forma de radiação eletromagnética? Considere a massa de repouso do sol sendo $2{,}0 \times 10^{30}$ kg.

6. Em uma explosão termonuclear, a temperatura no centro da explosão é momentaneamente 10^7 °K. Ache o comprimento de onda para o qual a radiação emitida é máxima.

7. A uma dada temperatura, $\lambda_{max} = 6500$ Å para uma cavidade de corpo negro. Qual será λ_{max} se a temperatura nas paredes da cavidade for aumentada de forma que a taxa de emissão de radiação espectral seja duplicada?

8. A que comprimento de onda o corpo humano emite sua radiação térmica máxima? Apresente uma lista das hipóteses que você fez para chegar a esta resposta.

9. Supondo que λ_{max} está no infravermelho próximo para a radiação térmica de cor vermelha e no ultravioleta próximo para a radiação térmica de cor azul, a aproximadamente que temperatura na lei do deslocamento de Wien corresponde a radiação térmica de cor vermelha? E a de cor azul?

10. A taxa *média* de radiação solar incidente por unidade de área sobre a superfície da Terra é 0,485 cal/cm²-min (ou 355 W/m²). (a) Explique a consistência entre esse número e a constante solar (a energia solar que incide segundo a normal por unidade de tempo sobre uma unidade de área da superfície da Terra) cujo valor é 1,94 cal/cm²-min (ou 1340 W/m²). (b) Considere a Terra como sendo um corpo negro irradiando energia para o espaço segundo essa mesma taxa. Qual seria a temperatura de sua superfície sob tais circunstâncias?

11. Mostre que a lei da radiação de Rayleigh-Jeans, (1-17), não é consistente com a lei do deslocamento de Wien $\nu_{max} \propto T$, (1-3a), ou $\lambda_{max}T$ = const, (1-3b).

12. Obtemos ν_{max} para o espectro de corpo negro fazendo $d\rho_T(\nu)/d\nu = 0$, e λ_{max} fazendo $d\rho_T(\lambda)/d\lambda = 0$. Por que não é possível obter a partir de $\lambda_{max}T$ = const que ν_{max} = const x T, simplesmente usando-se $\lambda_{max} = c/\nu_{max}$? Isto é, por que é errado supor-se que $\nu_{max}\lambda_{max} = c$, onde c é a velocidade da luz?

13. Considere os seguintes números: 2, 3, 3, 4, 1, 2, 2, 1, 0 representando o número de gois feitos em cada partida pelo Fluminense no último campeonato. (a) Calcular diretamente o número médio de gois por partida. (b) Seja x uma variável significando o número de gois por partida, e seja $f(x)$ o número de vezes que o número x aparece. Mostre que o número médio de gois por partida pode ser escrito como

$$\bar{x} = \frac{\sum_0^4 x f(x)}{\sum_0^4 f(x)}$$

(c) Seja $p(x)$ a probabilidade de se obter o número x. Mostre que $\bar{x}$ é dado por

$$\bar{x} = \sum_0^4 x p(x)$$

14. Considere a função

$$f(x) = \frac{1}{10}(10-x)^2 \qquad 0 \leqslant x \leqslant 10$$

$$f(x) = 0 \qquad \text{qualquer outro } x$$

(a) A partir de

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x f(x)\,dx}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,dx}$$

ache o valor médio de x. (b) Suponha que a variável x é discreta em vez de contínua. Suponha que $\Delta x = 1$, de modo que x toma apenas os valores inteiros 0, 1, 2, . . ., 10. Calcule $\bar{x}$ e compare com o resultado obtido no item (a). (Sugestão: Pode ser mais fácil calcular a soma apropriada diretamente, em vez de trabalhar com fórmulas gerais de soma.) (c) Calcule $\bar{x}$ para $\Delta x = 5$, isto é, $x = 0, 5, 10$. Compare este resultado com o obtido no item (a). (d) Faça uma analogia entre os resultados obtidos neste problema e a discussão da seção 1-4. Assegure-se de ter entendido os papéis desempenhados por $\bar{\mathcal{E}}$, $\Delta\mathcal{E}$ e $P(\mathcal{E})$.

15. Usando as relações $P(\mathcal{E}) = e^{-\mathcal{E}/kT}/kT$ e $\int_0^\infty P(\mathcal{E})\,d\mathcal{E} = 1$, faça o cálculo da integral de (1-21) e obtenha (1-22), $\bar{\mathcal{E}} = kT$.

16. Use a relação $R_T(\nu)\,d\nu = (c/4)\rho_T(\nu)\,d\nu$, entre a radiância espectral e a densidade de ener-

gia, e a lei da radiação de Planck para obter a lei de Stefan. Isto é, demonstre que

$$R_T = \int_0^\infty \frac{2\pi h}{c^2}\frac{\nu^3\,d\nu}{e^{h\nu/kt}-1} = \sigma T^4$$

onde σ x $2\pi^5 k^4/15c^2h^3$.

$$\left(\text{Sugestão:} \int_0^\infty \frac{q^3\,dq}{e^q-1} = \frac{\pi^4}{15}\right)$$

17. Obtenha a lei do deslocamento de Wien, $\lambda_{max}T = 0{,}2014\ hc/k$, resolvendo a equação $d\rho(\lambda)/d\lambda = 0$. (Sugestão: Faça $hc/\lambda kT = x$ e mostre que a equação citada leva a $e^{-x} + x/5 = 1$. Mostre então que $x = 4{,}965$ é a solução.)

18. Para verificar experimentalmente que a radiação universal de 3°K, recentemente descoberta, se ajusta precisamente ao espectro de corpo negro, decide-se medir $R_T(\lambda)$ desde um λ menor que λ_{max}, para o qual, $R_T(\lambda) = 0{,}2R_T(\lambda_{max})$, até um λ maior que λ_{max}, para o qual $R_T(\lambda) = 0{,}2R_T(\lambda_{max})$ novamente. Entre que valores de λ devem ser feitas as medidas?

2

Fótons - Propriedades Corpusculares da Radiação

2

Fótons - Propriedades Corpusculares da Radiação

2-1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo examinaremos processos nos quais a radiação interage com a matéria. Três processos (o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares) envolvem o espalhamento ou a absorção de radiação pela matéria. Dois processos (bremsstrahlung* e aniquilação de pares) envolvem a produção de radiação. Em cada caso obteremos evidências experimentais de que a radiação se comporta como uma partícula em sua interação com a matéria, diferentemente do comportamento ondulatório que apresenta quando se propaga. No próximo capítulo estudaremos uma generalização desse resultado, devida a de Broglie, que leva diretamente à mecânica quântica. Algum material destes dois capítulos pode ser uma revisão de tópicos que o estudante já encontrou ao estudar física elementar.

2-2 O EFEITO FOTOELÉTRICO

Foi em 1886 e 1887 que Heinrich Hertz realizou as experiências que pela primeira vez confirmaram a existência de ondas eletromagnéticas e a teoria de Maxwell sobre a propagação da luz. É um desses fatos paradoxais e fascinantes na história da ciência que Hertz tenha notado, no decorrer de suas experiências, o efeito que Einstein mais tarde usou para contradizer outros aspectos da teoria eletromagnética clássica. Hertz descobriu que uma descarga elétrica entre dois eletrodos ocorre mais facilmente quando se faz incidir sobre um deles luz ultravioleta. Lenard, seguindo alguns experimentos de Hallwachs, mostrou logo em seguida que a luz ultravioleta facilita a descarga ao fazer com que elétrons sejam emitidos da superfície do catodo. A emissão de elétrons de uma superfície, devida à incidência de luz sobre essa superfície, é chamada *efeito fotoelétrico*.

A figura 2-1 mostra um aparelho usado para estudar o efeito fotoelétrico. Um invólucro de vidro encerra o aparelho em um ambiente no qual se faz vácuo. Luz monocromática, inci-

* Como explicado mais adiante, esta expressão, de origem alemã, denota a radiação emitida por uma carga elétrica em desaceleração. Manteve-se a expressão original alemã, de uso corrente também entre os físicos brasileiros. (N. do T.)

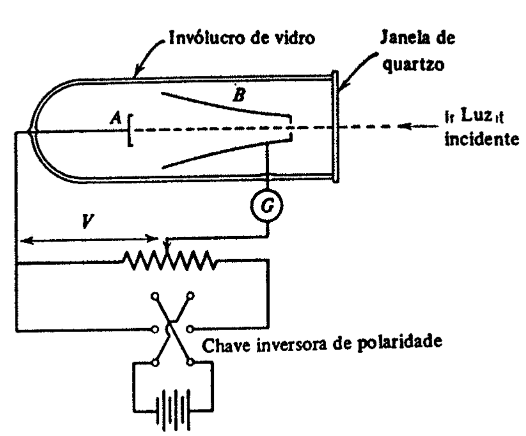


FIGURA 2-1. Aparelho usado para estudar o efeito fotoelétrico. A magnitude da voltagem V pode ser variada continuamente, e seu sinal pode ser trocado pela chave inversora.

dente através de uma janela de quartzo, cai sobre a placa de metal A e libera elétrons, chamados *fotoelétrons*. Os elétrons podem ser detectados sob a forma de uma corrente se forem atraídos para o coletor metálico B através de uma diferença de potencial V estabelecida entre A e B. O amperímetro G mede essa corrente fotoelétrica.

A curva a na figura 2-2 é um gráfico da corrente fotoelétrica, em um aparelho como o da figura 2-1, em função da diferença de potencial V. Se V é muito grande, a corrente fotoelétrica atinge um certo valor limite (ou de saturação) no qual todos os fotoelétrons emitidos por A são coletados por B.

Se o sinal de V é invertido, a corrente fotoelétrica não cai imediatamente a zero, o que sugere que os elétrons são emitidos de A com alguma energia cinética. Alguns alcançarão o coletor B apesar do campo elétrico opor-se ao seu movimento. Entretanto, se essa diferença de potencial torna-se suficientemente grande, um valor V_0 chamado *potencial limite* ou *de corte* é

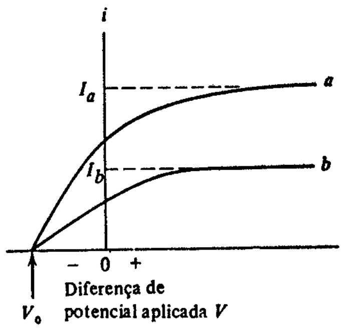


FIGURA 2-2. Gráficos da corrente i em função da voltagem V, de dados obtidos com o aparelho da figura 2-1. A diferença de potencial aplicada V é dita positiva quando o coletor B na figura 2-1 está a um potencial maior que a superfície fotoelétrica A. Na curva b a intensidade da luz incidente foi reduzida à metade daquela da curva a. O potencial limite V_0 é independente da intensidade da luz, mas as correntes de saturação I_a e I_b são diretamente proporcionais a ela.

atingido, e a corrente fotoelétrica cai a zero. Essa diferença de potencial V_0, multiplicada pela carga do elétron, mede a energia cinética K_{max} do *mais rápido* fotoelétron emitido. Isto é,

$$K_{max} = eV_0 \tag{2-1}$$

Experimentalmente nota-se que a quantidade K_{max} é independente da intensidade da luz incidente, como é mostrado na curva b da figura 2-2, na qual a intensidade da luz foi reduzida à metade do valor usado para obter a curva a.

A figura 2-3 mostra o potencial V_0 para o sódio em função da freqüência da luz incidente. Note que há um *limiar de freqüência* ou freqüência de corte ν_0 (também chamado *limiar fotoelétrico*), abaixo do qual o efeito fotoelétrico deixa de ocorrer. Estes dados foram obtidos em 1914 por Millikan, cujo árduo trabalho no efeito fotoelétrico valeu-lhe o prêmio Nobel em 1923. Devido ao fato do efeito fotoelétrico ser basicamente um fenômeno de superfície para a luz na região do visível ou próximo, é necessário nas experiências evitar-se *filmes de óxidos*, gorduras e outros contaminantes de superfícies.

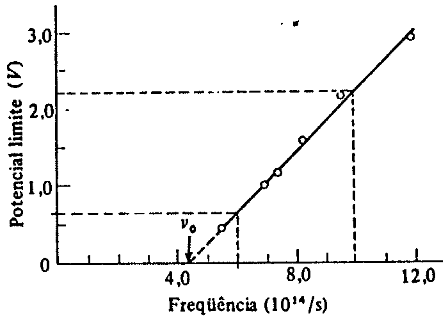


FIGURA 2-3. Um gráfico das medidas de Millikan do potencial limite no sódio em várias freqüências. O limiar de freqüências ν_0 é 4,39 x 10^{14} Hz.

Há três aspectos principais do efeito fotoelétrico que não podem ser explicados em termos da teoria ondulatória clássica da luz:

1. **A teoria ondulatória requer que a amplitude do campo elétrico oscilante E da onda luminosa cresça se a intensidade da luz for aumentada.** Já que a força aplicada ao elétron é eE, isto sugere que a *energia cinética* dos fotoelétrons deveria também crescer ao se aumentar a intensidade do feixe luminoso. Entretanto, a figura 2-2 mostra que K_{max}, que é igual a eV_0, *independe da intensidade da luz*. Isto foi testado para variações de intensidade da ordem de 10^7.

2. De acordo com a teoria ondulatória, o efeito fotoelétrico deveria ocorrer para qualquer freqüência da luz, desde que esta fosse intensa o bastante para dar a energia necessária à ejeção dos elétrons. Entretanto a figura 2-3 mostra que existe, para cada superfície, um *limiar de freqüências* ν_0 *característico. Para freqüências menores que* ν_0 *o efeito fotoelétrico não ocorre, qualquer que seja a intensidade da iluminação.*

3. Se a energia adquirida por um fotoelétron é absorvida da onda incidente sobre a placa metálica, a "área de alvo efetiva" para um elétron no metal é limitada, e provavelmente não é muito maior que a de um círculo de raio aproximadamente igual ao raio atômico. Na teoria clássica, a energia luminosa está uniformemente distribuída sobre a frente de onda. Portanto, se a luz é suficientemente fraca, deveria haver um intervalo de tempo mensurável, que vamos esti-

mar no exemplo 2-1, entre o instante em que a luz começa a incidir sobre a superfície e o instante da ejeção do fotoelétron. Durante esse intervalo, o elétron deveria estar absorvendo energia do feixe, até que tivesse acumulado o bastante para escapar. *No entanto, nenhum retardamento detectável foi jamais medido*. Esta discordância é particularmente marcante quando a substância fotoelétrica for um gás; nestas circunstâncias, mecanismos de absorção coletiva podem ser ignorados e a energia do fotoelétron emitido deve certamente ter sido extraída do feixe luminoso por um único átomo ou molécula.

EXEMPLO 2-1

Uma placa de potássio é colocada a 1 m de uma fonte luminosa pouco intensa, cuja potência é 1 W = 1 joule/s. Suponha que um fotoelétron ejetado possa ter coletado sua energia em uma área circular da placa, cujo raio r é, digamos, um raio atômico: $r \simeq 1 \times 10^{-10}$ m. A energia necessária para remover um elétron da superfície de potássio é cerca de 2,1 eV = $3{,}4 \times 10^{-14}$ joule. (Um elétron-volt = 1 eV = $1{,}60 \times 10^{-19}$ joule é a energia ganha por um elétron, cuja carga é $1{,}60 \times 10^{-19}$ Coulomb, ao passar através de uma diferença de potencial de 1 V.) Quanto tempo levaria o elétron para absorver essa quantidade de energia da fonte luminosa? Suponha que a energia está uniformemente distribuída sobre a frente de onda.

A área de alvo é $\pi r^2 = \pi \times 10^{-20}$ m². A área de uma esfera com 1 m de raio centrada na fonte é $4\pi(1 \text{ m})^2 = 4\pi$ m². Se a fonte irradia uniformemente em todas as direções (isto é, se a energia está uniformemente distribuída sobre frentes de onda esféricas que se afastam da fonte, de acordo com a teoria clássica) a taxa R segundo a qual a energia incide sobre o alvo é

$$R = 1 \text{ joule/s} \times \frac{\pi \times 10^{-20} \text{m}^2}{4\pi \text{ m}^2} = 2{,}5 \times 10^{-21} \text{joule/s}$$

Supondo que toda essa potência é absorvida, podemos calcular o tempo necessário a um elétron para adquirir energia suficiente para escapar; e encontramos

$$t = \frac{3{,}4 \times 10^{-19} \text{ joule}}{2{,}5 \times 10^{-21} \text{ joule/s}} = 1{,}4 \times 10^2 \text{ s} \simeq 2 \text{ min}$$

É claro que poderíamos diminuir o tempo calculado supondo uma área efetiva maior. A hipótese mais favorável, que a energia é transmitida por um processo de ressonância da onda luminosa para o elétron, leva a uma área de alvo igual a λ^2, onde λ é o comprimento de onda da luz, mas ainda obteríamos um retardamento finito que estaria bem dentro de nossas possibilidades de medida experimental. (Para a luz ultravioleta de $\lambda = 100$ Å, por exemplo, $t \simeq 10^{-2}$ s.) Entretanto, não foi detectado nenhum retardamento em quaisquer circunstâncias, as primeiras experiências fixando um limite superior de 10^{-9} s para qualquer retardamento possível! ▲

2-3 A TEORIA QUÂNTICA DE EINSTEIN SOBRE O EFEITO FOTOELÉTRICO

Em 1905 Einstein colocou em questão a teoria clássica da luz, propôs uma nova teoria, e citou o efeito fotoelétrico como uma aplicação que poderia testar qual teoria estava correta. Isto aconteceu vários anos antes do trabalho de Millikan, mas Einstein foi influenciado pela experiência de Lenard. Como já mencionamos, Planck originalmente restringiu seu conceito de quantização de energia aos elétrons nas paredes de um corpo negro. Planck acreditava que a energia eletromagnética, uma vez irradiada, se espalhava pelo espaço da mesma forma que ondas de água se espalham na água. Em vez disso, Einstein propôs que a energia radiante está quantizada em pacotes concentrados, que mais tarde vieram a ser chamados *fótons*.

Einstein argumentou que as experiências óticas bem conhecidas de interferência e difração da radiação eletromagnética haviam sido feitas apenas em situações que envolviam um número *muito* grande de fótons. Estas experiências fornecem resultados que são médias do comportamento dos fótons individuais. A presença dos fótons nessas experiências não é mais aparente do que a presença de gotas d'água isoladas em um jato de água de uma mangueira de jardim, se o número de gotas é muito grande. Evidentemente, as experiências de interferência e

difração mostram definitivamente que os fótons não vão de onde são emitidos até onde são absorvidos da mesma maneira simples que partículas clássicas, como gotas d'água, o fazem. Eles se propagam como ondas clássicas, no sentido que cálculos baseados neste tipo de propagação clássico (e, em particular, na maneira que duas ondas se superpõem, reforçando-se ou anulando-se dependendo de sua fase relativa) explicam corretamente em média como os fótons viajam.

Einstein não concentrou sua atenção na forma ondulatória familiar com que a luz se propaga, mas sim na maneira corpuscular com que ela é emitida e absorvida. Ele argumentou que a exigência de Planck de que a energia das ondas eletromagneticas de freqüência ν irradiadas por uma fonte (por exemplo, uma fonte de luz ultravioleta numa experiência fotoelétrica) fosse apenas 0, ou $h\nu$, ou $2h\nu$, . . ., ou $nh\nu$, . . . implicava que no processo de ida de um estado de energia $nh\nu$ para um estado de energia $(n - 1)h\nu$ a fonte emitiria um pulso discreto de radiação eletromagnética com energia $h\nu$.

Einstein supôs que um tal pacote de energia está inicialmente localizado em um pequeno volume do espaço, e que permanece localizado à medida que se afasta da fonte com velocidade c. Ele supôs que a energia E do pacote, ou fóton, está relacionada com sua freqüência ν pela equação

$$E = h\nu \tag{2-2}$$

Supôs também que no processo fotoelétrico um fóton é completamente absorvido por um elétron no fotocatodo.

Quando um elétron é emitido da superfície do metal, sua energia cinética é

$$K = h\nu - w \tag{2-3}$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente absorvido e w é o trabalho necessário para remover o elétron do metal. Esse trabalho é necessário para superar os campos atrativos dos átomos na superfície e as perdas de energia cinética devidas às colisões internas do elétron. Alguns elétrons estão mais fortemente ligados do que outros; alguns perdem energia por colisões em sua trajetória. No caso da ligação mais fraca e nenhuma perda interna, o fotoelétron vai emergir com a energia cinética máxima, K_{max}. Portanto

$$K_{max} = h\nu - w_0 \tag{2-4}$$

onde w_0, uma energia característica do metal chamada *função trabalho*, é a energia mínima necessária para um elétron atravessar a superfície do metal e escapar às forças atrativas que normalmente ligam o elétron ao metal.

Vejamos agora como a hipótese de Einstein resolve as três objeções levantadas contra a interpretação ondulatória do efeito fotoelétrico. Quanto à objeção 1 (o fato de que K_{max} não depende da intensidade da iluminação), a teoria do fóton concorda integralmente com a experiência. Dobrar a intensidade da luz meramente dobra o número de fótons e portanto duplica a corrente fotoelétrica; isto *não* muda a energia $h\nu$ de cada fóton ou a natureza do processo fotoelétrico descrita por (2-3).

A objeção 2 (a existência de um limiar de freqüências) é removida imediatamente por (2-4). Se K_{max} é igual a zero, temos

$$h\nu_0 = w_0 \tag{2-5}$$

que significa que um fóton de freqüência ν_0 tem exatamente a energia necessária para ejetar os fotoelétrons, e nenhum excesso que possa aparecer como energia cinética. Se a freqüência for menor que ν_0, os fótons, não importando quantos eles sejam (isto é, quão intensa seja a iluminação), não terão individualmente a energia necessária para ejetar fotoelétrons.

A objeção 3 (a ausência de retardamento) é eliminada pela hipótese do fóton, pois a energia necessária é fornecida em pacotes concentrados. Ela *não* se espalha uniformemente sobre uma área extensa, como supusemos no exemplo 2-1, suposição esta baseada na hipótese de que a teoria ondulatória clássica seja verdadeira. Se houver luz incidindo sobre o catodo, haverá pelo menos um fóton que o atinge; este fóton será imediatamente absorvido por *algum* átomo, causando a imediata emissão de um fotoelétron.

Vamos reescrever a equação fotoelétrica de Einstein, (2-4), substituindo eV_0 por K_{max} segundo (2-1). Isto dá

$$V_0 = \frac{h\nu}{e} - \frac{w_0}{e}$$

Portanto a teoria de Einstein prevê uma relação linear entre o potencial limite V_0 e a freqüência ν, em completa concordância com resultados experimentais como os mostrados na figura 2-3. A inclinação da curva experimental da figura deve ser h/e, portanto

$$\frac{h}{e} = \frac{2{,}20\ \text{V} - 0{,}65\ \text{V}}{10{,}0 \times 10^{14}/\text{s} - 6{,}0 \times 10^{14}/\text{s}} = 3{,}9 \times 10^{-15}\ \text{V-s}$$

Podemos determinar h multiplicando esta razão pela carga eletrônica e. Portanto $h = 3{,}9 \times 10^{-15}$ V-s $\times 1{,}6 \times 10^{-19}$ C $= 6{,}2 \times 10^{-34}$ j-s. De uma análise muito mais cuidadosa destes e de outros dados, inclusive dados obtidos com superfícies de lítio, Millikan achou o valor $h = 6{,}57 \times 10^{-34}$ j-s, com uma precisão de aproximadamente 0,5%. Esta medida estava bem próxima do valor de h deduzido da fórmula da radiação de Planck. A concordância numérica das duas determinações de h, usando fenômenos e teorias completamente diferentes, é notável. Um valor moderno de h, deduzido de diversas experiências, é

$$h = 6{,}6262 \times 10^{-34}\ \text{j-s} = 4{,}136 \times 10^{-15}\ \text{eV}$$

Citando Millikan: "O efeito fotoelétrico . . . fornece uma prova independente da fornecida pela radiação de corpo negro, da exatidão da hipótese fundamental da teoria quântica, ou seja, a hipótese da emissão descontínua ou explosiva da energia que é absorvida das ondas pelos constituintes eletrônicos dos átomos. Ele materializa, por assim dizer, a quantidade h descoberta por Planck em seu estudo da radiação de corpo negro e, como nenhum outro fenômeno, nos faz acreditar que o conceito físico básico que está por trás do trabalho de Planck corresponde à realidade".

EXEMPLO 2-2

Obter a função trabalho para o sódio da figura 2-3.

A interseção da linha reta na figura 2-3 com o eixo horizontal é o limiar de freqüências, $\nu_0 = 4{,}39 \times 10^{14}$/s. Substituindo em (2-5) temos

$$w_0 = h\nu_0 = 6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{j-s} \times 4{,}39 \times 10^{14}/\text{s}$$

$$= 2{,}92 \times 10^{-19}\ \text{j} \times \frac{1\ \text{eV}}{1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{j}}$$

$$= 1{,}82\ \text{eV}$$

O mesmo valor é obtido na figura 2-3 para o módulo da interseção da reta com o eixo vertical. Entretanto, experiências modernas dão o valor mais alto 2,27 eV.

Para a maioria dos metais o valor da função trabalho é da ordem de poucos elétrons-volt. É igual ao valor da função trabalho para a emissão termoiônica desses metais. ▲

EXEMPLO 2-3

A que taxa por unidade de área os fótons atingem a placa metálica do exemplo 2-1? Suponha que a luz seja monocromática, de comprimento de onda 5890 Å (luz amarela).

A taxa por unidade de área segundo a qual a energia incide sobre uma placa metálica a 1 m de distância de uma fonte luminosa de 1 W (vide exemplo 2-1) é

$$R = \frac{1\ \text{j/s}}{4\pi(1\ \text{m})^2} = 8{,}0 \times 10^{-2}\ \text{j/m}^2\text{-s}$$

$$= 5{,}0 \times 10^{17}\ \text{eV/m}^2\text{-s}$$

Cada fóton tem uma energia de

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{j-s} \times 3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m/s}}{5{,}89 \times 10^{-7}\ \text{m}}$$

$$= 3{,}4 \times 10^{-19}\ \text{j}$$

$$= 2{,}1\ \text{eV}$$

Portanto a taxa R segundo a qual os fótons atingem uma unidade de área da placa é

$$R = 5{,}0 \times 10^{17}\ \text{eV/m}^2\text{-s} \times \frac{1\ \text{fóton}}{2{,}1\ \text{eV}} = 2{,}4 \times 10^{17}\ \frac{\text{fótons}}{\text{m}^2\text{-s}}$$

O efeito fotoelétrico pode ocorrer porque a energia do fóton é exatamente igual à função trabalho de 2,1 eV para a superfície de potássio (vide exemplo 2-1). Note que se o comprimento de onda for ligeiramente aumentado (isto é, se ν for ligeiramente diminuída) o efeito fotoelétrico deixará de ocorrer, não importando quão grande seja a taxa R.

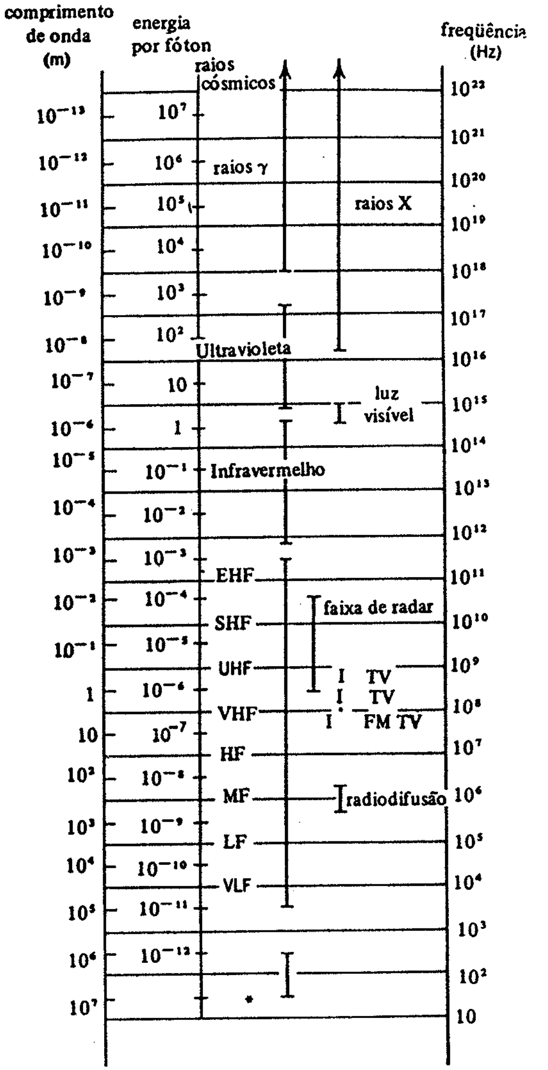
Este exemplo sugere que a intensidade I da luz pode ser interpretada como o produto de N, o número de fótons por unidade de área por unidade de tempo, por $h\nu$, a energia de um único fóton. Vemos aqui que mesmo a intensidades relativamente pequenas ($\simeq 10^{-1}$ W/m²) o número N é extremamente grande ($\simeq 10^{17}$ fótons/m²-s) de modo que a energia de um único fóton é muito pequena. Isto explica a extrema granulosidade da radiação, e indica por que normalmente é tão difícil detectá-la. Isto é análogo a tentar detectar a estrutura atômica de uma porção de matéria que, para a maioria dos fins, pode ser considerada contínua, sua granulosidade sendo revelada apenas em circunstâncias especiais. ▲

Em 1921 Einstein recebeu o Prêmio Nobel por ter previsto teoricamente a lei do efeito fotoelétrico. Antes que Millikan validasse experimentalmente essa lei em 1914, Einstein foi indicado para membro da Academia Prussiana de Ciências por Planck e outros. A atitude negativa inicial perante a hipótese do fóton é revelada por eles em sua declaração, elogiando Einstein, na qual escreveram: "Em resumo, podemos dizer que dificilmente haverá um grande problema, dos quais a física moderna é tão rica, ao qual Einstein não tenha dado uma importante contribuição. Que ele tenha algumas vezes errado o alvo em suas especulações, como por exemplo em sua hipótese dos quanta de luz (fótons), não pode ser realmente colocado contra ele, pois é impossível introduzir idéias fundamentalmente novas, mesmo nas ciências mais exatas, sem ocasionalmente correr um risco".

Hoje a hipótese do fóton é usada em todo o espectro eletromagnético, não apenas na região visível (veja a figura 2-4). Pode-se dizer, por exemplo, que uma cavidade de microondas contém fótons. Com $\lambda = 10$ cm, um comprimento de onda típico de microondas, pode-se calcular, da mesma forma que anteriormente, que a energia do fóton é $1{,}20 \times 10^{-5}$ eV. Esta energia é muito pequena para ejetar fotoelétrons de superfícies metálicas. Para raios X, ou para raios γ tais como os que são emitidos por núcleos radioativos, a energia do fóton pode ser de 10^6 eV, ou mais. Estes fótons podem extrair de átomos pesados elétrons fortemente ligados por ener-

gias da ordem de 10^5 eV. Os fótons na região visível do espectro eletromagnético não têm energia suficiente para fazer isto, e os fotoelétrons que eles ejetam são os chamados elétrons *de condução*, que estão ligados ao metal por energias de alguns elétrons-volt.

.Observe que os fótons são absorvidos no processo fotoelétrico. Isto requer que os elétrons estejam ligados a átomos, ou sólidos, pois um elétron completamente livre não pode absorver um fóton e conservar simultaneamente a energia e o momento relativísticos totais. Devemos ter um elétron ligado para que as forças de ligação transmitam momento para o átomo ou sólido.



* Faixa utilizada na distribuição de eletricidade.

FIGURA 2-4. O espectro eletromagnético, mostrando o comprimento de onda, a freqüência e a energia por fóton em escala logarítmica.

Devido à grande massa de um átomo, ou sólido, comparada com a do elétron, o sistema pode absorver uma grande quantidade de momento sem adquirir uma quantidade significativa de energia. Nossa equação para a energia fotoelétrica permanece válida, e o efeito é possível apenas porque existe uma partícula pesada que recua além do elétron ejetado. O efeito fotoelétrico é uma maneira importante pela qual fótons, com energias que vão até às dos raios X (inclusive), são absorvidos pela matéria. A energias mais altas, outros processos de absorção de fótons, que logo discutiremos, tornam-se mais importantes.

Finalmente, devemos enfatizar aqui que no modelo de Einstein um fóton de freqüência ν tem exatamente a energia $h\nu$, e *não* múltiplos inteiros de $h\nu$. Evidentemente, pode haver n fótons de freqüência ν de modo que a energia nessa freqüência seja $nh\nu$. Ao tratar a radiação de uma cavidade de corpo negro com o modelo de Einstein, lidamos com um "gás de fótons", pois a energia radiante está localizada no espaço em pacotes em vez de estar espalhada em ondas estacionárias. Anos depois de Planck ter deduzido sua fórmula para a radiação de cavidade, Bose e Einstein obtiveram a mesma fórmula baseados em um gás de fótons.

2-4 O EFEITO COMPTON

A natureza corpuscular da radiação foi dramaticamente confirmada em 1923 pelas experiências de Compton. Ele fez com que um feixe de raios X de comprimento de onda λ incidisse sobre um alvo de grafite, como é mostrado na figura 2-5. Mediu-se a intensidade dos raios X espalhados como função de seu comprimento de onda, para vários ângulos de espalhamento. A figura 2-6 mostra seus resultados experimentais. Vemos que, embora o feixe incidente consista essencialmente de um único comprimento de onda λ, os raios X espalhados têm máximos de intensidade em *dois* comprimentos de onda; um deles é o mesmo que o comprimento de onda incidente, e o outro, λ', é maior que λ por uma quantidade $\Delta\lambda$. Este é o chamado *deslocamento Compton* $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$, e varia com o ângulo segundo o qual os raios X espalhados são observados.

A presença do comprimento de onda λ' não pode ser compreendida se os raios X incidentes forem encarados como uma onda eletromagnética clássica. No modelo clássico o campo elétrico oscilante com freqüência ν da onda incidente age sobre os elétrons livres do alvo fazendo-os oscilar com a mesma freqüência. Esses elétrons, como cargas oscilando em uma pequena antena de rádio, irradiam ondas eletromagnéticas com a mesma freqüência ν. Portanto, no mo-

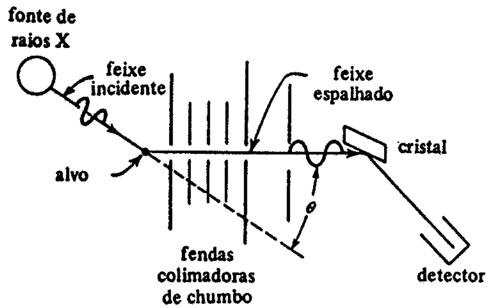


FIGURA 2-5. O esquema da experiência de Compton. Raios X monocromáticos de comprimento de onda λ incidem sobre um alvo de grafite. A distribuição da intensidade em função do comprimento de onda é medida para os raios X espalhados em qualquer ângulo θ. Os comprimentos de onda espalhados são medidos observando-se a reflexão de Bragg em um cristal (veja a figura 3-3). Suas intensidades são medidas por um detector como por exemplo uma câmara de ionização.

delo clássico a onda espalhada deveria ter a mesma freqüência ν e o mesmo comprimento de onda λ da onda incidente.

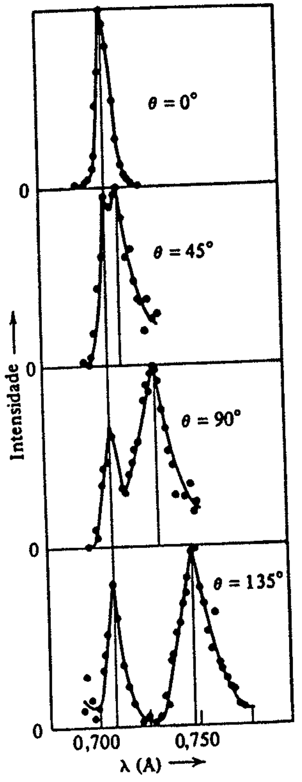


FIGURA 2-6. Os resultados experimentais de Compton. A linha sólida vertical à esquerda corresponde ao comprimento de onda λ, e a que está à direita ao comprimento de onda λ'. Os resultados são mostrados para quatro ângulos de espalhamento θ diferentes. Observe que o deslocamento Compton, $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$, para $\theta = 90°$, está de acordo com a previsão teórica $h/m_0c = 0{,}0243$ A.

Compton (e independentemente Debye) interpretou seus resultados experimentais postulando que o feixe de raios X incidente não era uma onda de freqüência ν, mas um conjunto de fótons, cada um com energia $E = h\nu$, e que esses fótons colidiam com os elétrons livres do alvo da mesma forma que colidem duas bolas de bilhar. Com esse ponto de vista, a radiação espalhada é composta por fótons que colidiram com elétrons do alvo. Já que o fóton incidente transfere parte de sua energia* para o elétron com o qual colide, o fóton espalhado deve ter uma energia E' menor; portanto, ele deve ter uma freqüência mais baixa $\nu' = E'/h$, o que implica um comprimento de onda $\lambda' = c/\nu'$ maior. Esse ponto de vista explica qualitativamente a variação do comprimento de onda, $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$. Observe que na interação os fótons são encarados como partículas, e não como ondas, e que, ao contrário de seu comportamento no efeito fotoelétrico, eles são espalhados em vez de serem absorvidos. Vamos agora analisar uma colisão fóton-elétron quantitativamente.

* A própria noção de fóton ou quantum de luz implica na sua indivisibilidade. Na teoria quântica, o processo de espalhamento a que se refere o autor deve ser descrito como uma absorção de um quantum da radiação incidente pelo elétron e a emissão de um outro quantum em uma nova direção. Do ponto de vista da conservação do momento e da energia, entretanto, o processo pode ser descrito como o espalhamento de uma única partícula – que não é destruída – e sofre somente uma mudança em sua energia e seu momento. No efeito fotoelétrico, a absorção do fóton é acompanhada da ejeção do elétron e não da emissão de outro fóton. (N. do T.)

Para radiação X de freqüência ν, a energia de um fóton no feixe incidente é

$$E = h\nu$$

Adotando a idéia de que o fóton é um pacote localizado de energia, vamos considerá-lo como sendo uma partícula de energia E e momento p. Tal partícula deve, entretanto, ter certas propriedades bastante especiais. Consideremos a equação (veja Apêndice A) que dá a energia total relativística de uma partícula em termos de sua massa de repouso m_0 e sua velocidade v

$$E = m_0c^2/\sqrt{1 - v^2/c^2}$$

Já que a velocidade de um fóton é igual a c, e sua energia $E = h\nu$ é finita, é aparente que a massa de repouso de um fóton deve ser zero. Portanto podemos considerar que o fóton é uma partícula com massa de repouso nula, e cuja energia relativística total E é inteiramente cinética. O momento de um fóton pode ser calculado da relação geral entre a energia relativística total E, o momento p, e a massa de repouso m_0. Isto é

$$E^2 = c^2p^2 + (m_0c^2)^2 \qquad (2\text{-}6)$$

Para um fóton o segundo termo à direita é zero, e temos

$$p = E/c = h\nu/c \qquad (2\text{-}7)$$

ou

$$p = h/\lambda \qquad (2\text{-}8)$$

onde $\lambda = c/\nu$ é o comprimento de onda do fóton. É bastante interessante observar que a teoria clássica de Maxwell da radiação eletromagnética também leva a uma equação $p = E/c$, onde agora p representa a quantidade de movimento por unidade de volume da radiação e E a sua energia por unidade de volume.

Foi observado que a freqüência ν da radiação espalhada era independente do material que constituía o alvo. Isto implica que o espalhamento não envolve átomos inteiros. Compton supôs que o espalhamento era devido a colisões entre os fótons e os elétrons do alvo. Supôs também que os elétrons que participavam do processo de espalhamento estavam livres e inicialmente em repouso. Pode-se encontrar alguma justificativa *a priori* para essas suposições se considerarmos que a energia de um fóton de raio X é várias ordens de grandeza maior do que a energia de um fóton de ultravioleta, e de nossa discussão do efeito fotoelétrico ficou claro que a energia de um fóton de ultravioleta é comparável à energia mínima com que o elétron está ligado em um metal.

Consideremos, então, a colisão entre um fóton e um elétron livre e estacionário, como na figura 2-7. No diagrama da esquerda, um fóton de energia total relativística E_0 e momento p_0 incide sobre um elétron estacionário de energia de repouso ou própria m_0c^2. No diagrama da direita, o fóton é espalhado de um ângulo θ e se afasta com energia total relativística E_1 e mo-

mento p_1, enquanto que o elétron recua, formando um ângulo φ com o eixo da colisão, com energia cinética K e momento p. Compton aplicou a conservação do momento e da energia relativística total a esse problema de colisão. Foram usadas as equações relativísticas, uma vez que o fóton sempre se move com velocidades relativísticas, e o elétron com o qual ele se choca na maioria das vezes também o faz.

A conservação do momento requer que

$$p_0 = p_1 \cos\theta + p\cos\varphi$$

e

$$p_1 \operatorname{sen}\theta = p \operatorname{sen}\varphi$$

Elevando ao quadrado essas equações, obtemos

$$(p_0 - p_1\cos\theta)^2 = p^2\cos^2\varphi$$

e

$$p_1^2 \operatorname{sen}^2\theta = p^2 \operatorname{sen}^2\varphi$$

Somando, encontramos

$$p_0^2 + p_1^2 - 2p_0p_1\cos\theta = p^2 \qquad (2\text{-}9)$$

A conservação da energia total relativística impõe que

$$E_0 + m_0c^2 = E_1 + K + m_0c^2$$

Portanto

$$E_0 - E_1 = K$$

De acordo com (2-7), isto pode ser escrito como

$$c(p_0 - p_1) = K \qquad (2\text{-}10)$$

Fazendo $E = K + m_0c^2$ em (2-6), obtemos

$$(K + m_0c^2)^2 = c^2p^2 + (m_0c^2)^2$$

o que pode ser simplificado:

$$K^2 + 2Km_0c^2 = c^2p^2$$

ou

$$K^2/c^2 + 2Km_0 = p^2$$

Substituindo p^2 de (2-9) e K de (2-10) na expressão acima obtemos

$$(p_0 - p_1)^2 + 2m_0c(p_0 - p_1) = p_0^2 + p_1^2 - 2p_0p_1\cos\theta$$

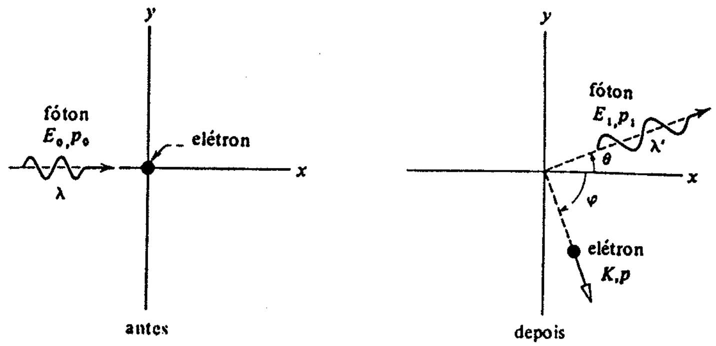


FIGURA 2-7. A interpretação de Compton. Um fóton de comprimento de onda λ incide sobre um elétron livre em repouso. Após a colisão, o fóton é espalhado de um ângulo θ tendo seu comprimento de onda aumentado para λ', enquanto que o elétron se afasta segundo um ângulo φ.

que se reduz a

$$m_0c(p_0 - p_1) = p_0p_1(1 - \cos\theta)$$

ou

$$\frac{1}{p_1} - \frac{1}{p_0} = \frac{1}{m_0c}(1 - \cos\theta)$$

Multiplicando por h, e aplicando (2-8), obtemos a *equação de Compton*

$$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_0 = \lambda_c(1 - \cos\theta) \qquad (2\text{-}11)$$

onde

$$\lambda_c \equiv h/m_0c = 2{,}43 \times 10^{-12}\ \text{m} = 0{,}0243\ \text{Å} \qquad (2\text{-}12)$$

é o chamado *comprimento de onda Compton* do elétron.

Observe que Δλ, o *deslocamento Compton*, depende apenas do ângulo de espalhamento θ, e não do comprimento de onda inicial λ. A equação (2-11) prevê os deslocamentos Compton experimentalmente observados da figura 2-6 dentro dos limites dos erros experimentais. Em (2-11) vemos que Δλ varia desde zero (para θ = 0, correspondendo a uma colisão "de raspão" onde o fóton incidente mal é desviado) até $2h/m_0c = 0{,}049$ Å (para θ = 180°, correspondendo a uma colisão "de frente", onde o fóton incidente tem o sentido de seu movimento invertido). A figura 2-8 é um gráfico de Δλ contra θ.

Experiências posteriores (feitas por Compton, Simon, Wilson, Bothe, Geiger e Blass) detectaram o elétron atingido no processo, mostraram que ele aparecia simultaneamente com o raio X espalhado, e confirmaram quantitativamente a previsão para a sua energia e direção do espalhamento.

A presença do pico na figura 2-6 para o qual o comprimento de onda do fóton não muda após o espalhamento ainda deve ser explicada. Supusemos até aqui que o elétron com o qual o fóton colide está livre. Mesmo que o elétron esteja inicialmente ligado, essa suposição é justificada pelo fato da energia cinética adquirida por ele na colisão ser muito maior do que a sua

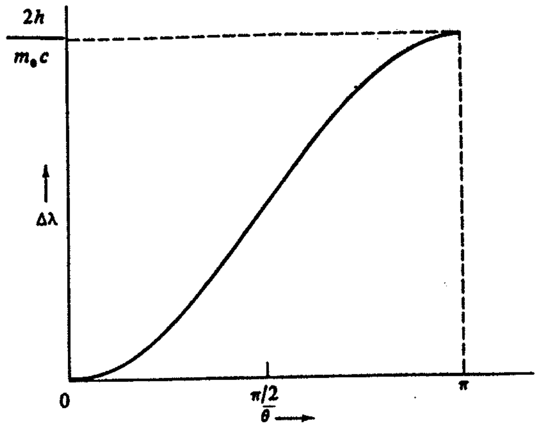


FIGURA 2-8. O resultado de Compton $\Delta\lambda = (h/m_0c)(1 - \cos\theta)$.

energia de ligação. No entanto, se o elétron estiver muito fortemente ligado a um átomo do alvo, ou se a energia do fóton incidente for muito pequena, há uma chance de que o elétron não seja ejetado do átomo. Neste caso, podemos pensar que a colisão se dá entre o fóton e o átomo inteiro. O átomo ao qual o elétron está ligado recua como um todo após a colisão. Então a massa característica para o processo é a massa M do átomo, e ela deve substituir na equação do deslocamento Compton a massa eletrônica m_0. Como $M \gg m_0$ ($M \simeq 22\,000\, m_0$ para o carbono, por exemplo), vemos de (2-11) e (2-12) que o deslocamento Compton para colisões com elétrons fortemente ligados é extremamente pequeno (um milionésimo de angstrom para o carbono), de modo que o comprimento de onda do fóton espalhado permanece praticamente igual. Em resumo, alguns fótons são espalhados por elétrons que são liberados pela colisão; esses fótons têm seu comprimento de onda modificado. Outros fótons são espalhados por elétrons que permanecem ligados após a colisão; esses fótons não têm seu comprimento de onda modificado.

O processo de espalhamento dos fótons no qual não há mudança em seu comprimento de onda é chamado *espalhamento Thomson*, em homenagem a um físico que desenvolveu por volta de 1900 uma teoria clássica de espalhamento de raios X por átomos. Thomson considerou os raios X como sendo um feixe de ondas eletromagnéticas cujo campo elétrico oscilante interage com as cargas dos elétrons do alvo. Esta interação faz com que o elétron oscile. Como resultado de suas acelerações, os elétrons vão irradiar ondas eletromagnéticas com a mesma freqüência e a mesma fase das ondas incidentes. Portanto os elétrons atômicos absorvem energia do feixe de raio X incidente e o espalha em todas as direções, sem modificar seu comprimento de onda. Embora a explicação clássica do espalhamento Thomson seja diferente da explicação quântica apresentada no parágrafo anterior, ambas explicam o mesmo fato observado através de medidas. Portanto o espalhamento Thomson é um caso onde resultados clássicos e quânticos se confundem.

E interessante saber em que região do espectro eletromagnético o espalhamento Thomson será o processo dominante, e em que região o espalhamento Compton irá dominar. Se a radiação incidente está na parte visível, de microondas ou de ondas de rádio do espectro eletromagnético, então λ é extremamente grande comparado com o deslocamento Compton $\Delta\lambda$, independentemente de se é usada uma massa eletrônica ou atômica no cálculo do comprimento de onda Compton. Portanto a radiação dessa parte do espectro que for espalhada terá sempre um comprimento de onda que é igual ao comprimento de onda da radiação incidente dentro da precisão experimental. Assim, à medida que $\lambda \to \infty$, os resultados quânticos se confundem com os resul-

tados clássicos e o espalhamento Thomson é dominante. Indo para a região dos raios X, o espalhamento Compton começa a se tornar importante, particularmente para alvos com pequeno número atômico onde os elétrons atômicos não estão muito fortemente ligados; nesse caso, o deslocamento do comprimento de onda no espalhamento por um elétron que é liberado no processo torna-se facilmente mensurável. Na região dos raios γ onde $\lambda \to 0$, a energia do fóton se torna tão grande que um elétron sempre é liberado na colisão, e o espalhamento Compton domina.

É na região de pequenos comprimentos de onda que os resultados clássicos deixam de explicar o espalhamento de radiação, da mesma forma que é nessa região que as previsões clássicas referentes à radiação de cavidade divergem radicalmente dos resultados experimentais gerando a catástrofe do ultravioleta. Isto é devido ao valor da constante de Planck. Para longos comprimentos de onda a freqüência ν é pequena, e como h é também pequeno a granulosidade da energia eletromagnética, $h\nu$, é tão pequena que se torna virtualmente indistinguível do contínuo da física clássica. Mas para comprimentos de onda suficientemente curtos, onde ν é suficientemente grande, $h\nu$ não é mais tão pequeno a ponto de ser desprezível, e efeitos quânticos tornam-se aparentes.

EXEMPLO 2-4

Considere um feixe de raios X. com $\lambda = 1{,}00$ Å, e também um feixe de raios γ vindo de uma fonte de Cs^{137}, com $\lambda = 1{,}88 \times 10^{-2}$ Å. Se a radiação espalhada pelos elétrons livres é observada a 90° do feixe incidente: (a) Qual é o deslocamento Compton em cada caso? (b) Que energia cinética é cedida ao elétron em cada caso? (c) Que percentagem da energia do fóton incidente é perdida na colisão em cada caso?

(a) O deslocamento Compton, com $\theta = 90°$, é

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c}(1 - \cos\theta) = \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{joule-s}}{9{,}11 \times 10^{-31}\ \text{kg} \times 3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m/s}} \times (1 - \text{cc}$$

$$= 2{,}43 \times 10^{-12}\ \text{m} = 0{,}0243\ \text{Å}$$

Este resultado é independente do comprimento de onda incidente, e vale tanto para os raios γ quanto para os raios X.

(b) A equação (2-10) pode ser escrita como

$$hc/\lambda = hc/\lambda' + K$$

Então, como $\lambda' = \lambda + \Delta\lambda$, temos

$$hc/\lambda = hc/(\lambda + \Delta\lambda) + K$$

de forma que $K = hc\,\Delta\lambda/\lambda(\lambda + \Delta\lambda)$.

Para o feixe de raios X, com $\lambda = 1{,}00$ Å, temos

$$K = \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{joule-s} \times 3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m/s} \times 2{,}43 \times 10^{-12}\ \text{m}}{1{,}00 \times 10^{-10}\ \text{m} \times (1{,}00 + 0{,}024) \times 10^{-10}\ \text{m}} = 4{,}73 \times 10^{-17}\ \text{joule}$$

$$= 295\ \text{eV} = 0{,}295\ \text{keV}$$

Para o feixe de raios γ, com $\lambda = 1{,}88 \times 10^{-2}$ Å, temos

$$K = \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{joule-s} \times 3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m/s} \times 2{,}43 \times 10^{-12}\ \text{m}}{1{,}88 \times 10^{-12}\ \text{m} \times (0{,}0188 + 0{,}0243) \times 10^{-10}\ \text{m}} = 5{,}98 \times 10^{-14}\ \text{joule}$$

$$= 378\ \text{keV}$$

(c) A energia do fóton de raios X incidente é

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6{,}63 \times 10^{-34} \text{ joule-s} \times 3{,}00 \times 10^{8} \text{ m/s}}{1{,}00 \times 10^{-10} \text{ m}} = 1{,}99 \times 10^{-15} \text{ joule}$$

$$= 12{,}4 \text{ keV}$$

A energia perdida pelo fóton é igual à ganha pelo elétron, ou 0,295 keV, de forma que a perda percentual de energia é

$$\frac{0{,}295 \text{ keV}}{12{,}4 \text{ keV}} \times 100\% = 2{,}4\%$$

A energia do fóton de raios γ incidente é

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6{,}63 \times 10^{-34} \text{ joule-s} \times 3{,}00 \times 10^{8} \text{ m/s}}{1{,}88 \times 10^{-12} \text{ m}} = 1{,}06 \times 10^{-13} \text{ joule}$$

$$= 660 \text{ keV}$$

A energia perdida pelo fóton é igual à ganha pelo elétron, ou 378 keV, de modo que a perda percentual de energia é

$$\frac{378 \text{ keV}}{660 \text{ keV}} \times 100\% = 57\%$$

Portanto, os fótons mais energéticos (aqueles que tem menores comprimentos de onda) sofrem uma maior perda *percentual* de energia no espalhamento Compton. Isto corresponde ao fato de que fótons de menores comprimentos de onda sofrem um maior aumento *percentual* em seu comprimento de onda ao serem espalhados. Isto fica claro a partir da expressão para a perda relativa de energia, dada simplesmente por

$$\frac{K}{E} = \frac{hc\Delta\lambda/\lambda(\lambda + \Delta\lambda)}{hc/\lambda} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda + \Delta\lambda}$$

A partir daí pode ser mostrado que para $\lambda = 5500$ Å, correspondendo a fótons na faixa do visível, a perda percentual (para $\theta = 90°$) é menor que um milésimo de 1%, enquanto que para $\lambda = 1{,}25 \times 10^{-2}$ Å, correspondendo a fótons de 1 MeV, a perda percentual (para $\theta = 90°$) é de 67%. ▲

2-5 A NATUREZA DUAL DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Em seu artigo "Uma Teoria Quântica para o Espalhamento de Raios X por Elementos Leves", Compton escreveu: "A presente teoria depende essencialmente da suposição de que cada elétron que participa do processo espalha um quantum completo (fóton). Isto envolve também a hipótese de que os quanta de radiação vêm de direções definidas e são espalhados em direções definidas. O apoio experimental da teoria indica de forma bastante convincente que um quantum de radiação carrega consigo tanto momento quanto energia".

A necessidade da hipótese do fóton, ou partícula localizada, para interpretar processos que envolvem a interação da radiação com a matéria é clara, mas ao mesmo tempo é necessária uma teoria ondulatória da radiação para explicar os fenômenos de interferência e difração. A idéia de que a radiação não é um fenômeno puramente ondulatório nem meramente um feixe de partículas deve portanto ser levada a sério. O que quer que seja a radiação, ela se comporta como uma onda em certas circunstâncias e como uma partícula em outras. Sem dúvida, essa situação é colocada em evidência no trabalho experimental de Compton, onde (a) um espectrômetro de cristal é usado para medir o comprimento de onda dos raios X, sendo as medidas

analisadas por meio da teoria ondulatória da difração e (b) o espalhamento afeta o comprimento de onda de uma forma que só pode ser compreendida tratando-se os raios X como partículas. É nas próprias expressões $E = h\nu$ e $p = h/\lambda$ que as características ondulatórias (ν e λ) se combinam com as características de partículas (E e p).

Embora muitos físicos tenham a princípio sentido um grande mal-estar ao encarar esta "dupla personalidade" da radiação eletromagnética, a ampliação de pontos de vista causada pelo desenvolvimento da mecânica quântica fez com que a atitude contemporânea seja bastante diferente. A dualidade evidente na natureza onda-partícula da radiação não é mais considerada tão estranha, porque agora se sabe que isto é uma característica geral de todos os entes físicos. Iremos ver que prótons e elétrons, por exemplo, têm a mesma natureza dual dos fótons. Também veremos que é possível conciliar a existência de aspectos ondulatórios com a existência de aspectos corpusculares, para qualquer um desses entes, com o auxílio da mecânica quântica.

2-6 FÓTONS E A PRODUÇÃO DE RAIOS X

Os raios X, assim chamados por seu descobridor Roentgen porque sua natureza era então desconhecida, são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda menor que aproximadamente 1,0 Å. Eles apresentam propriedades típicas de ondas como polarização, interferência e difração, da mesma forma que a luz e todas as outras radiações eletromagnéticas. Os raios X são produzidos no alvo de um tubo de raios X, mostrado na figura 2-9, quando um feixe de elétrons de alta energia, acelerados por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts, é freado ao atingir o alvo. Segundo a física clássica (veja o Apêndice B), a desaceleração dos elétrons, freados pelo material do alvo, causa a emissão de um espectro contínuo de radiação eletromagnética.

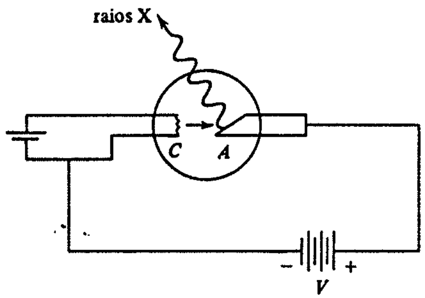


FIGURA 2-9. Um tubo de raios X. Elétrons são emitidos termicamente do catodo aquecido C e acelerados em direção ao anodo (alvo) A pela diferença de potencial V. Raios X são emitidos do alvo quando elétrons são freados ao atingi-lo.

A figura 2-10 mostra, para quatro valores diferentes da energia dos elétrons incidentes, como a energia dos raios X emitidos por um alvo de tungstênio se distribui em função do comprimento de onda. (Além do espectro contínuo de raios X, também são emitidas linhas de raios X características do material do alvo. Iremos discuti-las no Capítulo 9.) A característica mais notável dessas curvas é que, para uma dada energia dos elétrons, há um mínimo bem definido λ_{min} para os comprimentos de onda; por exemplo, para elétrons de 40 keV, λ_{min} é 0,311 Å. Embora a forma do espectro contínuo de raios X dependa do potencial V e um pouco do material do alvo, o valor de λ_{min} depende apenas de V, sendo o mesmo para todos os materiais. A teoria eletromagnética clássica não pode explicar esse fato, não havendo nenhuma razão pela qual ondas com comprimento de onda menor que um certo valor crítico não devam ser emitidas pelo alvo.

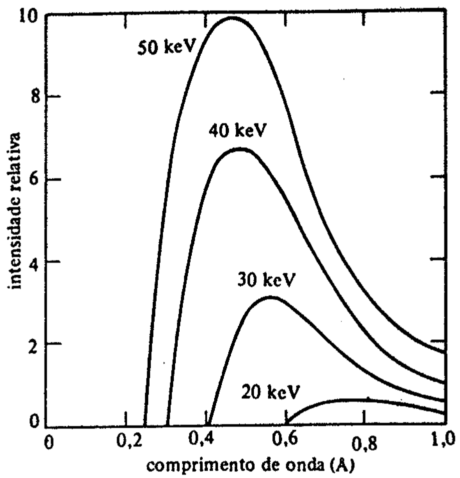


FIGURA 2-10. O espectro contínuo de raios X que é emitido de um alvo de tungstênio, para quatro diferentes valores de eV, a energia dos elétrons incidentes.

Uma explicação surge imediatamente, entretanto, se encararmos os raios X como fótons. A figura 2-11 mostra o processo elementar que, segundo esse ponto de vista, é responsável pelo espectro contínuo da figura 2-10. Um elétron de energia cinética inicial K é desacelerado pela interação com um núcleo pesado do alvo, e a energia que ele perde aparece na forma de radiação como um fóton de raios X. O elétron interage com o núcleo carregado através do campo coulombiano, transferindo momento para o núcleo. A desaceleração resultante causa a emissão do fóton. A massa do núcleo é tão grande que a energia que ele adquire durante a colisão pode ser completamente desprezada. Se K' é a energia cinética do elétron após a colisão, então a energia do fóton é

$$h\nu = K - K'$$

e o comprimento de onda do fóton é dado por

$$hc/\lambda = K - K' \qquad (2\text{-}13)$$

Os elétrons no feixe incidente podem perder diferentes quantidades de energia nessas colisões, e em geral um elétron chegará ao repouso apenas depois de várias colisões. Os raios X assim produzidos pelos elétrons constituem o espectro contínuo da figura 2-10, e há fótons com comprimentos de onda que vão desde λ_{min} até $\lambda \to \infty$, correspondentes às diferentes perdas em

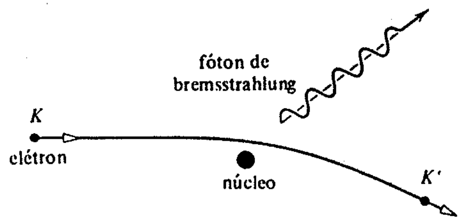


FIGURA 2-11. O processo de bremsstrahlung responsável pela produção do espectro contínuo de raios X.

cada colisão. O fóton de menor comprimento de onda seria emitido quando um elétron perdesse *toda* sua energia cinética em um processo de colisão; neste caso $K' = 0$, de forma que $K = hc/\lambda_{min}$. Como K é igual a eV, a energia adquirida pelo elétron ao ser acelerado pela diferença de potencial V aplicada ao tubo de raios X, temos

$$eV = hc/\lambda_{min}$$

ou

$$\lambda_{min} = hc/eV \qquad (2\text{-}14)$$

Portanto o limite mínimo dos comprimentos de onda representa a conversão completa da energia dos elétrons em radiação X. A equação (2-14) mostra claramente que se $h \to 0$, então $\lambda_{min} \to 0$, que é a previsão da teoria clássica. Isto mostra que a própria existência de um comprimento de onda mínimo é um fenômeno quântico.

A radiação X contínua da figura 2-10 é freqüentemente chamada *bremsstrahlung*, do alemão *brems* (= frenagem, isto é, desaceleração) + *strahlung* (= radiação). O processo de bremsstrahlung ocorre não apenas em tubos de raios x, mas sempre que elétrons rápidos colidem com a matéria, como os raios cósmicos, nos anéis de radiação van Allen que envolvem a Terra, ou na frenagem de elétrons emergentes de aceleradores ou núcleos radioativos. O processo de bremsstrahlung pode ser considerado como um efeito fotoelétrico às avessas: no efeito fotoelétrico, um fóton é absorvido, sua energia e momento indo para um elétron e um núcleo; no processo de bremsstrahlung, um fóton é criado, sua energia e momento vindo de uma colisão entre um elétron e um núcleo. Lidamos com a *criação* de fótons no processo de bremsstrahlung, em vez de sua absorção ou espalhamento pela matéria.

EXEMPLO 2-5

Determine a constante de Planck h a partir do fato que o comprimento de onda mínimo produzido por elétrons de 40,0 keV é $3{,}11 \times 10^{-11}$ m.

De (2-14), temos

$$h = \frac{eV\lambda_{min}}{c}$$

$$= \frac{1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{C} \times 4{,}00 \times 10^{4}\ \text{V} \times 3{,}11 \times 10^{-11}\ \text{m}}{3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m/s}}$$

$$= 6{,}64 \times 10^{-34}\ \text{joule-s}$$

Este valor está bastante próximo do valor de h obtido do efeito fotoelétrico e do efeito Compton.

Medidas de V, λ_{min} e c nos fornecem uma das maneiras mais precisas de avaliar a razão h/e. Bearden, Johnson e Watts, da Universidade Johns Hopkins, encontraram em 1951 por esse processo $h/e = 1{,}37028 \times 10^{-15}$ J-s/C. Esta razão é associada com várias outras medidas de combinações de constantes físicas, e o conjunto dos dados é analisado por elaborados métodos estatísticos para determinar o "melhor" valor das diversas constantes físicas. Esse melhor valor muda (mas em geral sempre dentro das estimativas de precisão feitas *a priori*) e se torna cada vez mais preciso à medida em que novos dados experimentais e métodos mais precisos são usados. ▲

2-7 PRODUÇÃO E ANIQUILAÇÃO DE PARES

Além dos efeitos fotoelétrico e Compton há um outro processo no qual os fótons per-

dem sua energia na interação com a matéria, que é o processo de *produção de pares*. A produção de pares é também um ótimo exemplo da conversão de energia radiante em massa de repouso e energia cinética. Neste processo, ilustrado esquematicamente na figura 2-12, um fóton de alta energia perde toda sua energia $h\nu$ em uma colisão com um núcleo, criando um par elétron-pósitron, com uma certa energia cinética. Um *pósitron* é uma partícula que tem todas as propriedades de um elétron, exceto o sinal de sua carga (e o de seu momento magnético) que é oposto ao do elétron; o pósitron é um elétron positivamente carregado. Na produção de pares a

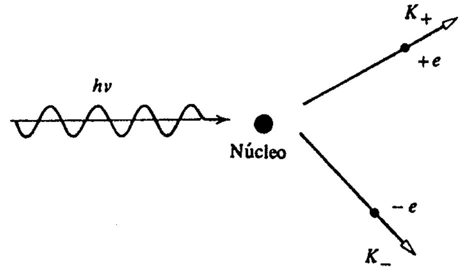


FIGURA 2-12. O processo de produção de pares.

energia de recuo absorvida pelo núcleo é desprezível por causa de sua grande massa, e assim a equação da conservação da energia total relativística no processo é simplesmente

$$h\nu = E_- + E_+ = (m_0c^2 + K_-) + (m_0c^2 + K_+) = K_- + K_+ + 2m_0c^2 \tag{2-15}$$

Nesta expressão, E_- e E_+ são as energias relativísticas totais, e K_- e K_+ são as energias cinéticas do elétron e do pósitron, respectivamente. As duas partículas têm a mesma energia de repouso m_0c^2. O pósitron é produzido com uma energia cinética um pouco maior que a do elétron porque a interação coulombiana do par com o núcleo positivamente carregado causa uma aceleração no pósitron e uma desaceleração no elétron.

Ao analisarmos aqui esse processo, ignoramos os detalhes da interação, considerando apenas a situação antes e depois da interação. Os princípios que nos orientaram foram a conservação da energia total relativística, a conservação do momento e a conservação da carga. Destas leis de conservação, não é difícil mostrar que um fóton não pode simplesmente desaparecer no espaço vazio, criando um par. A presença do núcleo pesado (que pode absorver momento sem alterar apreciavelmente o balanço de energia) é necessária para permitir que tanto a energia quanto o momento sejam conservados no processo. A carga é automaticamente conservada, pois o fóton não tem carga e o par criado tem carga total nula. De (2-15), vemos que a energia mínima necessária para que um fóton crie um par é $2m_0c^2$, ou 1,02 MeV (1 MeV = 10^6 eV), que equivale a um comprimento de onda de 0,012 Å. Se o comprimento de onda for menor que isto, correspondendo a uma energia maior que o valor limite, o fóton produz o par com uma certa energia cinética, além da energia de repouso. O fenômeno de produção de pares é um fenômeno de altas energias, devendo os fótons estar na região dos raios X de grande energia ou na região dos raios γ (veja figura 2-4). Como veremos na próxima seção, resultados experimentais demonstram que a absorção de fótons em interação com a matéria ocorre principalmente pelo processo fotoelétrico a baixas energias, pelo efeito Compton a energias intermediárias e pela produção de pares a altas energias.

Pares elétron-pósitron são produzidos na natureza por fótons de raios cósmicos e em laboratórios por fótons de bremsstrahlung obtidos em aceleradores de partículas. Outros pares de

partículas, tais como próton e antipróton, podem ser produzidos se o fóton tiver energia suficiente. Pelo fato do elétron e do pósitron terem a menor massa de repouso das partículas conhecidas, a energia mínima para sua produção é a menor. A experiência confirma a teoria quântica para o processo de formação de pares. Não há qualquer explicação satisfatória para esse fenômeno na física clássica.

EXEMPLO 2-6

A análise de uma fotografia de câmara de bolha mostra a criação de um par elétron-pósitron quando fótons atravessam a matéria. As trajetórias do elétron e do pósitron têm curvaturas opostas no campo magnético uniforme B de 0,20 Weber/m², sendo seus raios r ambos iguais a $2{,}5 \times 10^{-2}$ m. Qual era a energia e o comprimento de onda do fóton que produziu o par?

O momento p do elétron é dado por

$$p = eBr = 1{,}6 \times 10^{-19}\ \text{C} \times 2{,}0 \times 10^{-1}\ \text{weber/m}^2 \times 2{,}5 \times 10^{-2}\ \text{m}$$
$$= 8{,}0 \times 10^{-22}\ \text{kg-m/s}$$

Sua energia relativística total E_- é dada por

$$E_-^2 = c^2p^2 + (m_0c^2)^2$$

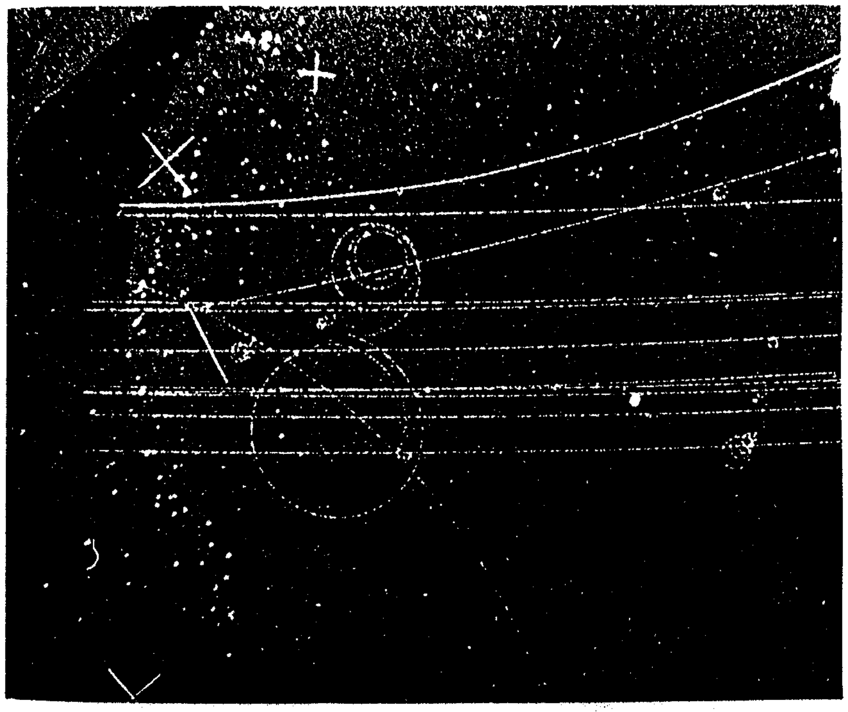


FIGURA 2-13. A produção de pares vista em uma câmara de bolha. As trajetórias do elétron e do pósitron são as duas espirais que se encontram no ponto do líquido que enche a câmara onde ocorreu a produção. O estudante pode determinar qual das duas espirais corresponde ao pósitron sabendo que os traços longos são dêuterons, positivamente carregados, incidentes pela esquerda. (Cortesia de C. R. Sun, State University of New York, Albany)

Como $m_0c^2 = 0{,}51$ MeV, e $pc = 8{,}0 \times 10^{-22}$ kg-m/s $\times$ $3{,}0 \times 10^8$ m/s $= 2{,}4 \times 10^{-13}$ j $= 1{,}5$ MeV, temos $E_-^2 = (1{,}5 \text{ MeV})^2 + (0{,}51 \text{ MeV})^2$ e $E_- = 1{,}6$ MeV.

A energia total relativística do pósitron tem o mesmo valor, pois sua trajetória tem o mesmo raio, de forma que a energia do fóton era

$$h\nu = E_- + E_+ = 3{,}2 \text{ MeV}$$

O comprimento de onda do fóton pode ser obtida de

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

ou

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6{,}6 \times 10^{-34} \text{ joule-s} \times 3{,}0 \times 10^8 \text{ m/s}}{3{,}2 \times 10^6 \text{ eV} \times 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ joule/eV}} = 3{,}9 \times 10^{-13} \text{ m} = 0{,}0039 \text{ Å}$$ ▲

Intimamente relacionado com a produção de pares está o processo inverso, chamado *aniquilação de pares*. Um elétron e um pósitron, estando essencialmente em repouso próximos um do outro, se unem e são aniquilados. A matéria desaparece e em seu lugar obtemos energia radiante. Já que o momento inicial do sistema é zero, e como o momento deve se conservar no processo, não podemos ter apenas um fóton criado, pois um único fóton não pode ter momento zero. O processo que tem maior probabilidade de ocorrer é a criação de dois fótons que se movem com o mesmo momento em sentidos opostos. Menos provável, mas possível, é a criação de três fótons.

No processo em que dois fótons são criados, mostrado na figura 2-14, a conservação do momento dá $0 = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$, ou $\mathbf{p}_1 = -\mathbf{p}_2$, de forma que os momenta dos fótons são iguais em módulo e têm sentidos opostos. Portanto, $p_1 = p_2$ ou $h\nu_1/c = h\nu_2/c$ e $\nu_1 = \nu_2 = \nu$. A conservação da energia total relativística impõe então que $m_0c^2 + m_0c^2 = h\nu + h\nu$, não tendo o pósitron e o elétron energias cinéticas iniciais, e sendo as energias dos fótons iguais. Portanto $h\nu = m_0c^2 = 0{,}51$ MeV, correspondendo a um comprimento de onda do fóton de 0,024 Å. Se o par inicial tivesse alguma energia cinética, então a energia do fóton excederia 0,51 MeV, e seu comprimento de onda poderia ser menor que 0,024 Å.

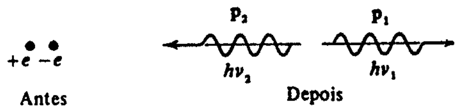


FIGURA 2-14. Aniquilação de pares produzindo dois fótons.

Os pósitrons são criados no processo de produção de pares. Ao passar através da matéria um pósitron perde energia em colisões sucessivas até se combinar com um elétron formando um sistema ligado chamado *positrônio*. O "átomo" de positrônio tem uma vida curta, decaindo em fótons em aproximadamente 10^{-10} s depois de sua formação. Presume-se que o elétron e o pósitron se movem em torno do seu centro de massa em uma espécie de "dança da morte" até se aniquilarem mutuamente.

EXEMPLO 2-7

(a) Suponha que a figura 2-14 represente o processo de aniquilação em um sistema de referência S no qual o par elétron-pósitron esteja em repouso e os dois fótons resultantes da aniquilação movam-se ao longo do eixo x. Ache o comprimento de onda λ desses fótons em função de m_0, a massa de repouso de um elétron ou de um pósitron.

Vimos que $p_1 = p_2$ e $h\nu_1 = h\nu_2$. Cada fóton tem a mesma energia, a mesma freqüência e o mesmo comprimento de onda. Podemos abandonar os índices e assim, das relações $h\nu = m_0c^2$ e $p = E/c$, obtemos

$$p = E/c = h\nu/c = m_0c^2/c = m_0c$$

Mas temos também a relação

$$p = h/\lambda$$

de forma que

$$\lambda = h/p = h/m_0c$$

Portanto, no sistema de repouso do positrônio cada fóton tem o mesmo comprimento de onda $\lambda = h/m_0c$.

(b) Agora considere a mesma aniquilação sendo observada no referencial S', que se move com velocidade $\mathbf{v}$ para a esquerda em relação a S. Que comprimento de onda este observador (em movimento) mede para os fótons?

Neste caso, o par tem energia total relativística inicial $2mc^2$, onde m é a massa relativística, em vez da energia de repouso $2m_0c^2$, de modo que a conservação de energia no processo de aniquilação nos dá

$$2mc^2 = p_1'c + p_2'c$$

Além disso, o par agora se move ao longo do eixo x' com velocidade $\mathbf{v}$, de forma que seu momento inicial é $2mv$, em vez de zero como antes. Assim, a conservação do momento nos dá agora

$$2mv = p_1' - p_2'$$

já que os fótons se movem em sentidos opostos do eixo x'. Vamos combinar essas duas expressões. Multiplicando a segunda por c e somando-a à primeira, obtemos, como $m = m_0/\sqrt{1 - v^2/c^2}$

$$p_1' = m(c + v) = \frac{m_0(c + v)}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = m_0c\sqrt{\frac{c + v}{c - v}}$$

Mas $p_1' = h/\lambda_1'$, de modo que

$$\lambda_1' = \frac{h}{p_1'} = \frac{h}{m_0c}\sqrt{\frac{c - v}{c + v}} = \lambda\sqrt{\frac{c - v}{c + v}} \qquad \text{(2-16a)}$$

Da mesma forma, subtraindo a segunda equação da primeira, obtemos

$$\lambda_2' = \frac{h}{p_2'} = \frac{h}{m_0c}\sqrt{\frac{c + v}{c - v}} = \lambda\sqrt{\frac{c + v}{c - v}} \qquad \text{(2-16b)}$$

Os fótons *não* têm o mesmo comprimento de onda, pois estes são alterados pelo *efeito Doppler* em relação ao valor λ que possuíam no referencial de repouso da fonte (o átomo de positrônio). Se um observador está no eixo x' de forma que a fonte se *aproxima* dele, ele detectará o fóton 1 com uma freqüência *maior* do que a freqüência de "repouso". Se um observador está situado no eixo x' de forma que a fonte se *afasta* dele, ele detectará o fóton 2 com uma freqüência *menor* do que a freqüência de repouso. Na verdade esse exemplo é uma dedução da fórmula para o *efeito Doppler longitudinal* da teoria da relatividade. ▲

A primeira evidência experimental do processo de produção de pares, e da existência dos pósitrons, foi obtida em 1933 por Anderson durante uma pesquisa sobre raios cósmicos. Essa radiação consiste de um fluxo de fótons e partículas carregadas de alta energia que incide sobre a terra vindo de fontes extraterrestres.

Anderson estava usando uma câmara de bolha contendo uma fina placa de chumbo, e todo o aparelho estava imerso em um campo magnético. Expondo esse aparelho à radiação cósmica, descobriu-se que de vez em quando (muito raramente) um par de partículas carregadas era ejetado de algum ponto da placa de chumbo. Supôs-se que isto era devido à interação de um fóton com o chumbo, porque não se via nenhuma partícula carregada atingir o ponto de ejeção, e um fóton, não tendo carga, poderia atingir esse ponto sem ser detectado. As partículas carregadas ejetadas no processo eram curvadas em direções opostas pelo campo magnético. Portanto suas cargas tinham sinais opostos. De outras considerações poderia ser mostrado que a magnitude dessas cargas é igual à carga eletrônica e que as massas das partículas são aproximadamente iguais à massa eletrônica.

A descoberta do processo de produção de pares explicou a origem de uma discrepância entre a então aceita teoria da atenuação dos raios X e os coeficientes de atenuação de vários materiais medidos para raios X de 2,6 MeV (raios γ obtidos de uma fonte radioativa). Como a teoria originalmente não incluía a produção de pares, a atenuação prevista era muito pequena; com a inclusão do processo de produção de pares, foi obtida uma boa concordância entre a experiência e a teoria. Entretanto, a importância real da descoberta de Anderson estava na confirmação que ela deu à teoria quântica relativística do elétron formulada por Dirac.

A teoria de Dirac prevê que os valores permitidos para a energia total relativística de um elétron livre são

$$E = \pm\sqrt{c^2p^2 + (m_0c^2)^2} \tag{2-17}$$

onde m_0 é a massa de repouso do elétron. Estas energias são simplesmente as soluções para E de (2-6), mas a solução com o sinal negativo corresponde a uma energia total relativística negativa – um conceito tão estranho à mecânica relativística quanto à mecânica clássica. Em vez de simplesmente jogar fora a parte negativa alegando que ela não tem sentido físico, Dirac explorou as conseqüências da equação completa. Ao fazer isto, chegou a conclusões muito interessantes. Considere a figura 2-15, que é um diagrama de níveis de energia representando (2-17). Se o contínuo de energias negativas existe, todos os elétrons livres de energia positiva poderiam sofrer transições para esses níveis, acompanhadas pela emissão de fótons de energia apropriada. Isto obviamente não está de acordo com a experiência porque em geral não se observa nenhuma emissão espontânea de fótons com energia $h\nu > 2m_0c^2$ por parte de elétrons livres. No entanto, Dirac assinalou que essa dificuldade poderia ser removida pela hipótese de que todos os níveis de energia negativos estão normalmente ocupados em cada ponto do espaço. De acordo com essa suposição, *o vácuo consiste de um mar de elétrons em níveis de energia negativos*. Isto não está em desacordo com a experiência. Por exemplo, a carga negativa não poderia ser detectada, pois supõe-se que ela está uniformemente distribuída e portanto não pode exercer nenhuma força sobre um corpo carregado. Considerações semelhantes permitem demonstrar que as propriedades "usuais" de um mar de elétrons negativamente carregados são tais que a sua presença não será aparente

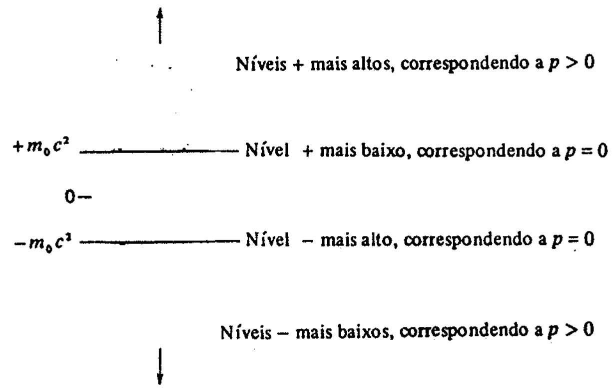


FIGURA 2-15. Os níveis de energia de um elétron livre segundo Dirac.

em nenhuma experiência usual. No entanto, a teoria de Dirac do vácuo não é completamente vazia, pois ela prevê algumas novas propriedades que podem ser testadas experimentalmente.

O diagrama de níveis de energia para um elétron livre sugere a possibilidade de excitar um elétron de um nível de energia negativo pela absorção de um fóton. Como se supõe que todos os níveis de energia negativos estão completamente ocupados, o elétron deve ser excitado para um dos níveis positivos desocupado. A energia mínima que o fóton deve ter nesse processo é obviamente $2m_0c^2$, e o processo resulta na produção de um elétron em um nível de energia positivo e de um buraco em um nível de energia negativo. Podemos demonstrar que um buraco no nível negativo tem todas as propriedades mecânicas e elétricas de um pósitron de energia positiva. Por exemplo, há uma carga positiva $+e$ associada à ausência de um elétron de carga negativa $-e$. Este é, pois, o processo de produção de pares observado experimentalmente por Anderson três anos depois da previsão teórica de Dirac.

2-8 SEÇÕES DE CHOQUE PARA ABSORÇÃO E ESPALHAMENTO DE FÓTONS

Consideremos um feixe paralelo de fótons atravessando uma lâmina de matéria, como é mostrado na figura 2-16. Os fótons podem interagir com os átomos da lâmina por meio de quatro processos diferentes: fotoelétrico, produção de pares, espalhamento Thomson e Compton. Os dois primeiros absorvem completamente os fótons, enquanto os dois últimos apenas os espalham, mas todos eles removem fótons do feixe paralelo. A pergunta sobre quais são as probabilidades de ocorrência desses processos, para condições dadas, tem considerável importância teórica e prática. Por exemplo, é muito importante no projeto da blindagem de um aparelho de raios X ou de um reator nuclear. A resposta a essa pergunta é expressa em termos de quantidades chamadas seções de choque. Este nosso primeiro contato com seções de choque está relacionado com fótons, mas nós as encontraremos novamente em outros contextos.

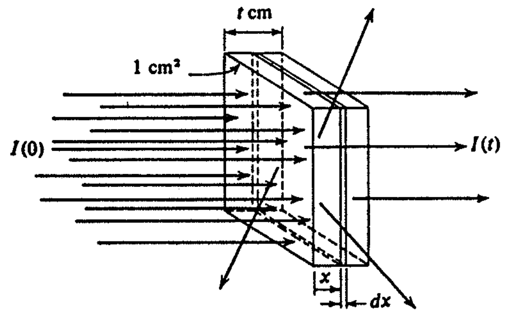


FIGURA 2-16. Um feixe de fótons passando através de uma lâmina.

A probabilidade de um fóton com uma dada energia ser absorvido, por exemplo, pelo efeito fotoelétrico ao passar pela lâmina é dada pelo valor da *seção de choque* fotoelétrico σ_{FE}. Esta medida da probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico é definida de forma que o número N_{FE} de absorções fotoelétricas que ocorrem seja dado por

$$N_{FE} = \sigma_{FE} I\, n \tag{2-18}$$

quando um feixe contendo I fótons incide sobre uma lâmina que contém n átomos por unidade de área. Supõe-se aqui que a lâmina é suficientemente fina para que a probabilidade de um fóton ser absorvido ao passar por ela seja muito menor que um.

A definição (2-18), que é um modelo para as definições de todas as seções de choque, é suficientemente importante para justificar uma interpretação física mais cuidadosa. Antes de mais nada notemos que o número N_{FE} de absorções deve certamente ser diretamente proporcional ao número I de fótons incidentes sobre a lâmina. Além disso, se a lâmina é fina, no sentido especificado anteriormente, seus átomos não farão "sombra" uns aos outros, relativamente

ao feixe incidente. Então o número N_{FE} também deve ser diretamente proporcional ao número n de átomos por unidade de área da lâmina. Portanto deveremos ter

$$N_{FE} \propto I\, n$$

Se escrevermos essa proporcionalidade na forma de uma igualdade, chamando à constante de proporcionalidade σ_{FE}, obteremos a equação que define a seção de choque. Portanto vemos que a seção de choque, cujo valor depende tanto da energia do fóton quanto do tipo de átomo, mede o quanto esses átomos são efetivos na absorção de fótons pelo efeito fotoelétrico. Como as quantidades N_{FE} e I em (2-18) são adimensionais, e n tem dimensão de $(\text{área})^{-1}$, fica claro que σ_{FE} deve ter a dimensão de (área), o que justifica a sua denominação. Freqüentemente se dá uma interpretação geométrica à seção de choque, imaginando-se que um círculo de área σ_{FE}, centrado em cada átomo da lâmina e no plano desta, tem a propriedade de que todo fóton que passa por ele é absorvido pelo átomo no efeito fotoelétrico. Essa interpretação geométrica é conveniente para visualização e mesmo para cálculos, mas não deve ser tomada como literalmente verdadeira. Uma seção de choque é na verdade apenas uma maneira de expressar numericamente a probabilidade de que um certo tipo de átomo faça com que um fóton, de dada energia, sofra um determinado processo. As definições e interpretações das seções de choque para outros processos de absorção e espalhamento são completamente análogas às do exemplo que consideramos.

A figura 2-17 mostra as seções de choque de espalhamento (σ_E), fotoelétrica (σ_{FE}), de produção de pares (σ_{PR}), e total (σ) medidas para um átomo de chumbo em função da energia do fóton $h\nu$. A seção de choque de espalhamento especifica a probabilidade do espalhamento ocorrer tanto pelo processo Thomson quanto pelo processo Compton. Para o chumbo, que tem

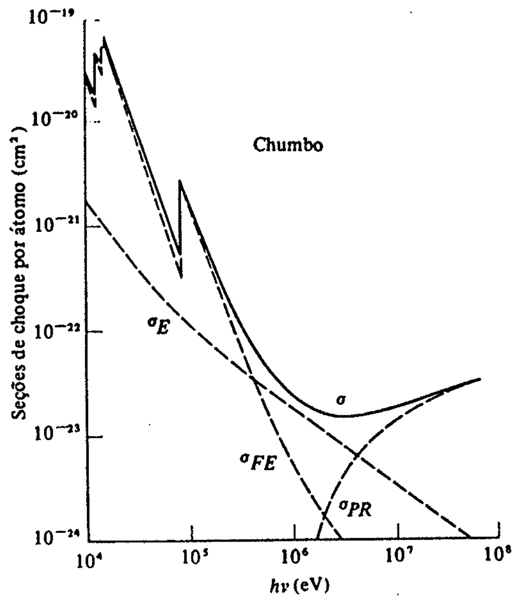


FIGURA 2-17. As seções de choque de espalhamento, fotoelétrica, de produção de pares, e total para um átomo de chumbo.

um número atômico alto e conseqüentemente elétrons fortemente ligados, o espalhamento Thomson domina o espalhamento Compton quando a energia do fóton é menor que aproximadamente 10^5 eV. As quedas bruscas na seção de choque fotoelétrica ocorrem nas energias de ligação dos diferentes elétrons do átomo de chumbo; quando $h\nu$ cai abaixo da energia de ligação de um determinado elétron, o processo fotoelétrico envolvendo esse elétron torna-se impossível. A seção de choque de produção de pares cresce rapidamente do zero quando $h\nu$ excede a energia limite $2m_0c^2 \simeq 10^6$ eV necessária para materializar um par. A seção de choque total σ na figura 2-17 é a soma das seções de choque de espalhamento, fotoelétrica, e de produção de pares. Essa quantidade especifica a probabilidade de que um fóton tenha qualquer tipo de interação com o átomo. Vemos da figura que os intervalos de energia nos quais cada um dos três processos dá a contribuição mais importante para σ são aproximadamente, para o chumbo,

Efeito fotoelétrico:	$h\nu < 5 \times 10^5$ eV
Espalhamento:	$5 \times 10^5 \text{ eV} < h\nu < 5 \times 10^6$ eV
Produção de pares:	$5 \times 10^6 \text{ eV} < h\nu$

Como as probabilidades desses processos dependem de formas diferentes do número atômico, os intervalos de energia nos quais eles dominam são bastante diferentes para átomos de número atômico pequeno. Os intervalos de energia para o alumínio são, aproximadamente,

Efeito fotoelétrico:	$h\nu < 5 \times 10^4$ eV
Espalhamento:	$5 \times 10^4 \text{ eV} < h\nu < 1 \times 10^7$ eV
Produção de pares:	$1 \times 10^7 \text{ eV} < h\nu$

EXEMPLO 2-8

Determine, em termos da seção de choque total σ, a atenuação de um feixe paralelo de raios X que passa através de uma lâmina *grossa* de matéria.

Relativamente à figura 2-16, existem $I(0)$ fótons no feixe quando este incide sobre a face anterior da lâmina de espessura t, que contém ρ átomos por cm³. Suponhamos, para simplificar, que a área da lâmina é de 1 cm². Devido a processos de espalhamento e absorção, o feixe paralelo contém apenas um número $I(x)$ de fótons depois de penetrar x cm na lâmina. Considere uma placa fina desta lâmina, de largura dx e localizada em x. O número de átomos por cm² da placa é ρ vezes seu volume dx, ou ρdx. O número de fótons do feixe que serão absorvidos ou espalhados pela placa é especificado pela seção de choque total σ, em uma definição análoga a (2-18). Seu valor é $\sigma\, I(x)\, \rho\, dx$. Portanto o número de fótons do feixe que saem da placa, $I(x + dx)$, que é igual ao número incidente menos o número removido, é

$$I(x + dx) = I(x) - \sigma\, I(x)\, \rho\, dx$$

ou

$$dI(x) \equiv I(x + dx) - I(x) = -\,\sigma\, I(x)\, \rho\, dx$$

Podemos achar $I(t)$, o número de fótons do feixe que saem da face posterior da lâmina, calculando $dI(x)/I(x)$ e integrando em relação a x

$$\frac{dI(x)}{I(x)} = -\,\sigma\, \rho\, dx$$

$$\int_0^t \frac{dI(x)}{I(x)} = -\,\sigma\, \rho \int_0^t dx$$

$$\ln I(x)]_0^t = -\sigma\rho t$$

$$\ln\frac{I(t)}{I(0)} = -\sigma\rho t$$

$$\frac{I(t)}{I(0)} = e^{-\sigma\rho t}$$

$$I(t) = I(0)e^{-\sigma\rho t} \qquad (2\text{-}19)$$

A intensidade do feixe, medida pelo número I de fótons que ele contém, decresce exponencialmente à medida que a espessura t da lâmina aumenta. A quantidade $\sigma\rho$, que é chamada *coeficiente de atenuação*, tem dimensão de (cm^{-1}) e é o recíproco da espessura necessária para atenuar a intensidade do feixe por um fator e. Essa espessura é chamada o *comprimento de atenuação* Λ. Isto é,

$$\Lambda = 1/\sigma\rho \qquad (2\text{-}20)$$

Evidentemente, o coeficiente de atenuação tem a mesma dependência na energia do fóton que a seção de choque total. A figura 2-18 mostra coeficientes de atenuação medidos para o chumbo, estanho e alumínio com fótons de energia relativamente alta. ▲

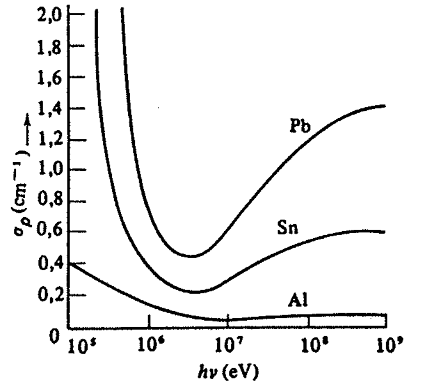


FIGURA 2-18. Os coeficientes de atenuação para vários átomos num dado intervalo de energia dos fótons. ▲

Esta seção resume muitos dos aspectos práticos dos fenômenos de absorção e emissão de radiação eletromagnética que estudamos neste capítulo. Mas os aspectos fundamentais desses fenômenos são melhor resumidos dizendo-se que eles mostram que a radiação eletromagnética é quantizada em partículas de energia chamadas fótons. Deve ser enfatizado porém que os fenômenos de interferência e difração mostram que os fótons não se propagam desde onde são emitidos até onde são absorvidos, do mesmo modo que as partículas clássicas o fazem. Ao contrário, agem como se fossem guiados por ondas clássicas, pois atravessam um sistema como um aparelho de difração de uma forma que é melhor descrita como sendo análoga à que ondas clássicas o fariam.

QUESTÕES

1. Nas experiências do efeito fotoelétrico, a corrente (número de elétrons emitidos por unidade de tempo) é proporcional à intensidade da luz. Pode esse resultado isolado ser usado para fazer distinção entre as teorias quântica e clássica?

2. Na figura 2-2, por que a corrente fotoelétrica não sobe verticalmente até seu valor máximo (de saturação) quando a diferença de potencial aplicada é ligeiramente mais positiva do que $-V_0$?

3. Por que mesmo para radiação incidente monocromática os fotoelétrons são emitidos com velocidades diferentes?

4. A existência de um limiar de freqüência no efeito fotoelétrico é freqüentemente encarada como a objeção mais forte à teoria ondulatória. Explique.

5. Por que as medidas fotoelétricas são muito sensíveis à natureza da superfície fotoelétrica?

6. Os resultados das experiências fotoelétricas invalidam a experiência de interferência de Young?

7. Você pode usar o artifício de fazer $h \to 0$ para obter resultados clássicos a partir de resultados quânticos no caso do efeito fotoelétrico? Explique.

8. Suponha que a emissão de fótons por uma fonte seja aleatória em direção. Você esperaria que a intensidade (ou a densidade de energia) variasse com o inverso do quadrado da distância à fonte na hipótese do fóton, como acontece na teoria ondulatória?

9. Um fóton de energia E tem massa? Se tem, calcule-a.

10. Por que, no espalhamento Compton, você esperaria que $\Delta\lambda$ fosse independente do material do qual o alvo é composto?

11. Você esperaria observar o efeito Compton mais facilmente com alvos compostos de átomos com números atômicos altos ou com alvos de números atômicos baixos? Explique.

12. Você pode observar efeito Compton com a luz visível? Por quê?

13. Você esperaria, segundo a teoria eletromagnética clássica, que houvesse um comprimento de onda mínimo na radiação emitida para um dado valor de energia do elétron incidente sobre o alvo de um tubo de raios X?

14. Um tubo de televisão emite raios X? Explique.

15. Que efeito(s) tem a diminuição de voltagem de um tubo de raios X sobre o espectro de raios X resultante?

16. Discuta o processo de bremsstrahlung como sendo o inverso do efeito Compton. E como o inverso do efeito fotoelétrico.

17. Descreva vários métodos que possam ser utilizados para determinanção experimental da constante de Planck h.

18. Quais os fatores que o levariam a achar que um fóton iria perder sua energia em interações com a matéria pelo processo fotoelétrico, pelo processo Compton, ou pelo processo de produção de pares?

19. Você pode imaginar alguma evidência experimental que contradiga a idéia de que o vácuo é um mar de elétrons em estados de energia negativa?

20. Pode ocorrer a aniquilação de elétron-pósitron com a criação de *um* fóton se houver um núcleo próximo para absorver momento?

21. Explique como é possível a aniquilação de pares com a criação de *três* fótons. É possível, em princípio, criar mais do que três fótons em um único processo de aniquilação?

22. Qual seria o inverso do processo no qual dois fótons são criados na aniquilação elétron-pósitron? Ele pode ocorrer? É provável que ele ocorra?

23. O que está errado em tomarmos a interpretação geométrica de uma seção de choque como literalmente verdadeira?

PROBLEMAS

1. (a) A energia necessária para que um elétron seja removido do sódio é 2,3 eV. O sódio apresenta efeito fotoelétrico para a luz amarela, com $\lambda = 5890$ Å? (b) Qual é o comprimento de onda de corte para a emissão fotoelétrica do sódio?

2. Radiação de comprimento de onda 2000 Å incide sobre uma superfície de alumínio. Para o alumínio, são necessários 4,2 eV para remover um elétron. Qual é a energia cinética do fotoelétron emitido (a) mais rápido e (b) mais lento? (c) Qual é o potencial de corte? (d) Qual o comprimento de onda limite para o alumínio? (e) Se a intensidade da luz incidente é 2,0 W/m^2, qual é o número médio de fótons por unidade de tempo e por unidade de área que atinge a superfície?

3. A função trabalho para uma superfície de lítio lisa é 2,3 eV. Faça um esboço do gráfico do potencial de corte V_0 contra a freqüência da luz incidente para uma tal superfície, indicando suas características importantes.

4. O potencial de corte para fotoelétrons emitidos por uma superfície atingida por luz de comprimento de onda $\lambda = 4910$ Å é 0,71 V. Quando se muda o comprimento de onda da radiação incidente, encontra-se para este potencial um valor de 1,43 V. Qual é o novo comprimento de onda?

5. Numa experiência fotoelétrica na qual se usa luz monocromática e um fotocatodo de sódio, encontramos um potencial de corte de 1,85 V para $\lambda = 3000$ Å, e de 0,82 V para $\lambda = 4000$ Å. Destes dados, determine (a) o valor da constante de Planck, (b) a função trabalho do sódio em elétrons-volt, e (c) o comprimento de onda limite para o sódio.

6. Considere que sobre uma placa fotográfica incide luz. A luz será "gravada" se dissociar uma molécula de AgBr da placa. A energia mínima necessária para dissociar essa molécula é da ordem de 10^{-19} j. Calcule o comprimento de onda de corte, acima do qual a luz não vai sensibilizar a placa fotográfica.

7. Deve-se usar a expressão relativística para a energia cinética do elétron no efeito fotoelétrico quando $v/c > 0{,}1$, se queremos evitar erros superiores a aproximadamente 1%. Para fotoelétrons emitidos de uma superfície de alumínio ($w_0 = 4{,}2$ eV), qual é o menor comprimento de onda de um fóton incidente para o qual pode-se usar a expressão clássica?

8. Raios X com $\lambda = 0{,}71$ Å ejetam fotoelétrons de uma folha de ouro. Os elétrons descrevem círculos de raios r em uma região onde há um campo de indução magnética B. A experiência mostra que $rB = 1{,}88 \times 10^{-4}$ tesla-m. Ache (a) a energia cinética máxima dos fotoelétrons e (b) o trabalho realizado ao remover o elétron da folha de ouro.

9. (a) Mostre que um elétron livre não pode absorver um fóton e durante esse processo conservar simultaneamente a energia e o momento. Portanto, o efeito fotoelétrico impõe

a existência de um elétron ligado. (b) No efeito Compton, entretanto, *pode-se* ter um elétron livre. Explique.

10. Sob condições ideais, o olho humano registra um estímulo visual a 5500 Å se mais de 100 fótons forem absorvidos por segundo. A que potência isto corresponde?

11. Sobre a Terra incide radiação solar a uma taxa de 1,94 cal/cm^2-min sobre uma superfície normal aos raios incidentes. Supondo que o comprimento de onda médio é 5500 Å, a quantos fótons por cm^2-min isto corresponde?

12. Quais são a freqüência, o comprimento de onda e o momento de um fóton cuja energia é igual a energia de repouso de um elétron?

13. No modelo do fóton para a radiação, mostre que se dois feixes de radiação com comprimentos de onda diferentes têm a mesma intensidade (ou densidade de energia), então a razão entre os números de fótons por unidade de área da seção transversal por segundo dos feixes é igual à razão entre seus comprimentos de onda.

14. Obtenha a relação

$$\cot g \frac{\theta}{2} = \left(1 + \frac{h\nu}{m_0 c^2}\right) \operatorname{tg} \varphi$$

entre as direções de movimento do fóton espalhado e do elétron envolvidos no efeito Compton.

15. Obtenha uma relação entre a energia cinética K de recuo dos elétrons e a energia E do fóton incidente no efeito Compton. Uma forma para essa relação é

$$\frac{K}{E} = \frac{\left(\frac{2h\nu}{m_0 c^2}\right) \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2}}{1 + \left(\frac{2h\nu}{m_0 c^2}\right) \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2}}$$

(Sugestão: Veja o exemplo 2-4.)

16. Fótons com comprimento de onda 0,024 Å incidem sobre elétrons livres. (a) Ache o comprimento de onda de um fóton que é espalhado de um ângulo de 30° em relação à direção de incidência e a energia cinética transmitida ao elétron. (b) Faça o mesmo para um ângulo de espalhamento de 150°. (Sugestão: veja o exemplo 2-4.)

17. Um fóton de energia inicial $1{,}0 \times 10^5$ eV que se move no sentido positivo do eixo x incide sobre um elétron livre em repouso. O fóton é espalhado de um ângulo de 90°, indo no sentido positivo do eixo y. Ache as componentes do momento do elétron.

18. (a) Mostre que $\Delta E/E$, a variação relativa da energia do fóton no efeito Compton, é igual a $(h\nu'/m_0 c^2)(1 - \cos\theta)$. (b) Faça um gráfico de $\Delta E/E$ contra θ e interprete essa curva fisicamente.

19. Qual é a energia cinética máxima possível de um elétron envolvido no processo Compton em termos da energia do fóton incidente $h\nu$ e da energia de repouso do elétron $m_0 c^2$?

20. Determine a variação máxima do comprimento de onda no espalhamento Compton de fótons por *prótons*.

21. (a) Mostre que o comprimento de onda mínimo no espectro contínuo de raios X é dado por $\lambda_{min} = 12{,}4$ Å$/V$, onde V é a voltagem aplicada em quilovolts. (b) Se a voltagem aplicada a um tubo de raios X é 186 kV, quanto vale λ_{min}?

22. (a) Qual a voltagem mínima que deve ser aplicada a um tubo de raios X para que seja produzido raio X com o comprimento de onda Compton do elétron? Com o comprimento de onda de 1 Å? (b) Qual é a voltagem mínima necessária para que a radiação de bremsstrahlung resultante seja capaz de produzir um par?

23. Um raio γ cria um par elétron-pósitron. Mostre diretamente que, sem a presença de um terceiro corpo para absorver uma parte do momento, a energia e o momento não podem se conservar simultaneamente. (Sugestão: iguale as energias e mostre que isto implica em momentos diferentes antes e depois da interação.)

24. Um raio γ pode produzir um par elétron-pósitron na vizinhança de um elétron em repouso, da mesma maneira que na vizinhança de um núcleo. Mostre que nesse caso a energia mínima é $4m_0 c^2$. (Sugestão: não despreze o recuo do elétron original, mas suponha que as três partículas se afastam juntas. Use o sistema de referência do centro de massa.)

25. Produz-se um par de forma tal que o pósitron esteja em repouso e o elétron tenha uma energia cinética de 1,0 MeV e se move na direção na qual o fóton que produziu o par incidiu. (a) Desprezando a energia transmitida ao núcleo do átomo próximo, ache a energia do fóton incidente. (b) Que percentagem do momento do fóton é transferida ao núcleo?

26. Suponha que um par elétron-pósitron é formado por meio de um fóton que tem a energia limite para que o processo ocorra. (a) Calcule o momento transferido ao núcleo no processo. (b) Suponha que o núcleo é o de um átomo de chumbo, e calcule a energia cinética do núcleo atingido. É razoável desprezarmos essa energia, comparada com a energia limite, como foi feito acima?

27. Mostre que os resultados do exemplo 2-8, expressos em termos de ρ e t, são válidos independentemente da área suposta para a lâmina.

28. Mostre que o comprimento de atenuação Λ é igual à distância média que um fóton vai percorrer antes de ser absorvido ou espalhado.

29. Use os dados da figura 2-17 para calcular a espessura de uma lâmina de chumbo que atenue um feixe de raios X de 10 keV por um fator 100.

3

O Postulado de de Broglie Propriedades Ondulatórias das Partículas

3

O Postulado de de Broglie Propriedades Ondulatórias das Partículas

3-1 ONDAS DE MATÉRIA

Maurice de Broglie foi um físico experimental francês que, desde o princípio, apoiou o ponto de vista de Compton em relação à natureza corpuscular da radiação. Suas experiências e discussões em relação aos problemas filosóficos da física na época impressionaram tanto a seu irmão Louis que este trocou de carreira, passando da história para a física. Em sua tese de doutorado, apresentada em 1924 à Faculdade de Ciência da Universidade de Paris, Louis de Broglie propôs a existência de ondas de matéria. O alcance e a originalidade de sua tese foram reconhecidos de imediato, mas, devido à aparente falta de evidência experimental, não se considerou que as idéias de de Broglie tivessem alguma realidade física. Foi Albert Einstein quem reconheceu sua importância e validade, e por sua vez chamou a atenção de outros físicos para elas. Cinco anos mais tarde, de Broglie recebeu o Prêmio Nobel em Física, tendo sido suas idéias dramaticamente confirmadas por experiências.

A hipótese de de Broglie era de que o comportamento dual, isto é, onda-partícula, da radiação também se aplicava à matéria. Assim como um fóton tem associada a ele uma onda luminosa que governa seu movimento, também uma partícula material (por exemplo, um elétron) tem associada a ela uma onda de matéria que governa seu movimento. Como o universo é inteiramente composto por matéria e radiação, a sugestão de de Broglie é essencialmente uma afirmação a respeito de uma grande simetria na natureza. De fato, ele propôs que os aspectos ondulatórios da matéria fossem relacionados com seus aspectos corpusculares exatamente da mesma forma quantitativa com que esses aspectos são relacionados para a radiação. De acordo com de Broglie, tanto para a matéria *quanto* para a radiação a energia total E está relacionada à freqüência ν da onda associada ao seu movimento pela equação

$$E = h\nu \tag{3-1a}$$

e o momento p é relacionado com o comprimento de onda λ da onda associada pela equação

$$p = h/\lambda \tag{3-1b}$$

Aqui conceitos relativos a partículas, energia E e momento p, estão ligados através da constante de Planck h aos conceitos relativos a ondas, freqüência ν e comprimento de onda λ. A equação (3-1b), na forma abaixo, é chamada *relação de de Broglie*

$$\lambda = h/p \tag{3-2}$$

Ela prevê o *comprimento de onda de de Broglie* λ de uma *onda de matéria* associada ao movimento de uma partícula material que tem um momento p.

EXEMPLO 3-1

(a) Qual é o comprimento de onda de de Broglie de uma bola de beisebol se movendo com uma velocidade $v = 10$ m/s?

Suponha $m = 1{,}0$ kg. De (3-2)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}6 \times 10^{-34} \text{ joule-s}}{1{,}0 \text{ kg} \times 10 \text{ m/s}} = 6{,}6 \times 10^{-35} \text{ m} = 6{,}6 \times 10^{-25} \text{ Å}$$

(b) Qual é o comprimento de onda de de Broglie de um elétron cuja energia cinética é 100 eV? Neste caso,

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mK}} = \frac{6{,}6 \times 10^{-34} \text{ joule-s}}{(2 \times 9{,}1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 100 \text{ eV} \times 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ joule/eV})^{1/2}} =$$

$$= \frac{6{,}6 \times 10^{-34} \text{ joule-s}}{5{,}4 \times 10^{-24} \text{ kg-m/s}} = 1{,}2 \times 10^{-10} \text{ m} = 1{,}2 \text{ Å}$$ ▲

A natureza ondulatória da propagação da luz não é revelada por experiências em ótica geométrica, porque as dimensões importantes dos equipamentos utilizados são muito grandes se comparadas ao comprimento de onda da luz. Se a representa uma dimensão característica de um equipamento ótico (por exemplo, a abertura de uma lente, espelho ou fenda) e λ é o comprimento de onda da luz que atravessa o equipamento, estamos no limite da ótica geométrica quando $\lambda/a \to 0$. Observe-se que a ótica geométrica envolve a propagação de raios, o que é análogo à trajetória das partículas clássicas.

No entanto, quando a dimensão característica a de um equipamento ótico se torna comparável ou menor do que o comprimento de onda λ da luz que o atravessa, entramos no domínio da ótica física. Neste caso, quando $\lambda/a \gtrsim 1$, o ângulo de difração $\theta \simeq \lambda/a$ é suficientemente grande para que efeitos de difração sejam facilmente observados, e a natureza ondulatória da propagação da luz se evidencia. Para observar aspectos ondulatórios no movimento da matéria, portanto, precisamos de sistemas com aberturas ou obstáculos de dimensões convenientemente pequenas. Os sistemas mais apropriados para este fim aos quais os experimentadores tinham acesso na época de de Broglie utilizavam o espaçamento entre planos adjacentes de átomos em um sólido, onde $a \simeq 1$ Å. (Atualmente tem-se acesso a sistemas que envolvem dimensões nucleares de $\simeq 10^{-4}$ Å.) Considerando os comprimentos de onda de de Broglie calculados no exemplo 3-1, vemos que não podemos esperar a detecção de *qualquer* evidência de movimento ondulatório para uma bola de beisebol, onde $\lambda/a \simeq 10^{-25}$, para $a \simeq 1$ Å; mas para uma partícula de massa muito menor do que a de uma bola de beisebol o momento p é reduzido, e o comprimento de onda de de Broglie $\lambda = h/p$ fica suficientemente grande para que efeitos de difração sejam observáveis. Usando aparelhos com dimensões características $a = 1$ Å, aspectos ondulatórios do movimento do elétron com $\lambda = 1{,}2$ Å do exemplo 3-1 seriam bem evidentes.

Foi Elsasser quem mostrou, em 1926, que a natureza ondulatória da matéria poderia ser

testada da mesma forma que a natureza ondulatória dos raios X havia sido, ou seja, fazendo-se com que um feixe de elétrons de energia apropriada incida sobre um sólido cristalino. Os átomos do cristal agem como um arranjo tridimensional de centros de difração para a onda eletrônica, espalhando fortemente os elétrons em certas direções características, exatamente como na difração de raios X. Esta idéia foi confirmada por experiências feitas por Davisson e Germer nos Estados Unidos e por Thomson na Escócia.

A figura 3-1 mostra esquematicamente o equipamento de Davisson e Germer. Elétrons emitidos por um filamento aquecido são acelerados através de uma diferença de potencial V e emergem do "canhão de elétrons" G com energia cinética eV. O feixe incide segundo a normal

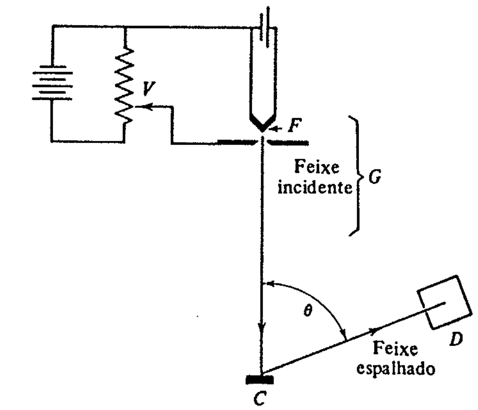


FIGURA 3-1. O equipamento de Davisson e Germer. Elétrons do filamento F são acelerados por uma diferença de potencial variável V. Depois do espalhamento pelo cristal C eles são coletados pelo detector D.

sobre um monocristal de níquel em C. O detector D é colocado num ângulo particular θ e para vários valores do potencial acelerador V são feitas leituras da intensidade do feixe espalhado. A figura 3-2, por exemplo, mostra que um feixe de elétrons fortemente espalhado é detectado em $\theta = 50°$ para $V = 54$ V. A existência deste *pico* demonstra qualitativamente a validade do postulado de de Broglie, porque *ele só pode ser explicado como uma interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos nos planos do cristal.* O fenômeno é exatamente análogo à conhecida "reflexão de Bragg" que ocorre no espalhamento de raios X pelos planos atômicos de um cristal. Não pode ser entendido com base no movimento clássico de partículas, mas apenas com base no movimento ondulatório. Partículas clássicas não podem exibir interferência, mas ondas sim! A interferência que ocorre aqui não é entre ondas associadas a elétrons distintos. Trata-se de interferência entre partes diferentes da onda associada a um único elétron que foi espalhada por várias regiões do cristal. Isto pode ser demonstrado usando-se um feixe de elétrons com uma intensidade tão baixa que os elétrons atravessam o aparelho um a um; verifica-se que a figura do espalhamento dos elétrons permanece a mesma.

A figura 3-3 mostra a origem de uma reflexão de Bragg, obedecendo à *relação de Bragg*, deduzida a partir da figura

$$n\lambda = 2\,d \text{ sen } \varphi \tag{3-3}$$

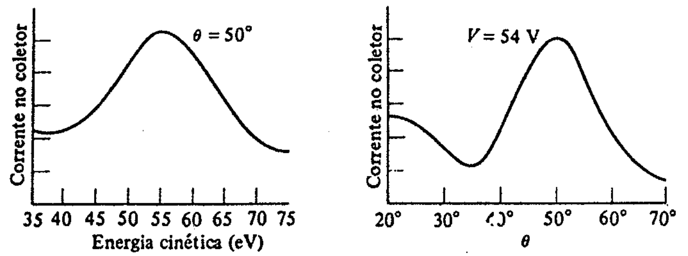


FIGURA 3-2. *À esquerda*: A corrente do coletor no detector D da figura 3-1 em função da energia cinética dos elétrons incidentes, mostrando um máximo de difração. A figura 3-1 mostra uma série de medidas para as quais $\theta = 50°$. Se um valor apreciavelmente menor ou maior for usado, o máximo de difração desaparece. *À direita*: a corrente como função do ângulo no detector para o valor fixado da energia cinética dos elétrons de 54 eV.

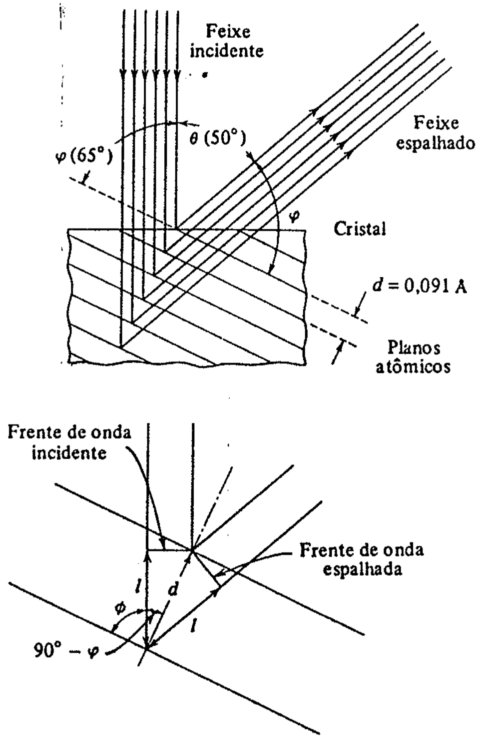


FIGURA 3-3. *Ao alto*: O feixe fortemente difratado em $\theta = 50°$ e $V = 54$ V surge do espalhamento ondulatório pela família de planos mostrados, separados por uma distância $d = 0{,}91$ Å. O ângulo de Bragg é $\varphi = 65°$. Para simplificar, a refração da onda espalhada quando ela deixa o cristal não é indicada. *Embaixo*: Derivação da relação de Bragg, mostrando apenas dois planos atômicos e dois raios dos feixes incidente e espalhado. Se um número inteiro de comprimentos de onda $n\lambda$ se ajusta exatamente na distância $2l$ entre as frentes de onda incidente e espalhada medida sobre o raio inferior, então a contribuição dos dois raios para a frente de onda espalhada estará em fase, e um máximo de difração será obtido para o ângulo φ. Como $l/d = \cos(90° - \varphi) = \operatorname{sen}\varphi$, temos $2l = 2d \operatorname{sen}\varphi$, e então obtemos a relação de Bragg $n\lambda = 2\,d \operatorname{sen}\varphi$. O máximo de difração de "primeira ordem" ($n = 1$) é normalmente mais intenso.

Para as condições da figura 3-3, pode-se mostrar que o espaçamento interplanar efetivo d, obtido por espalhamento de raios X sobre o mesmo cristal, é 0,91 Å. Como $\theta = 50°$, segue-se que $\varphi = 90° - 50°/2 = 65°$. O comprimento de onda calculado a partir de (3-3), supondo $n = 1$, é

$$\lambda = 2\,d \operatorname{sen}\varphi = 2 \times 0{,}91 \text{ Å} \times \operatorname{sen} 65° = 1{,}65 \text{ Å}$$

O comprimento de onda de de Broglie para elétrons de 54 eV, calculado a partir de (3-2), é

$$\lambda = h/p = 6{,}6 \times 10^{-34} \text{ j-s}/4{,}0 \times 10^{-24} \text{ kg-m/s} = 1{,}65 \text{ Å}$$

Esta concordância expressiva confirma quantitativamente a relação de de Broglie entre λ, h e p.

A largura do pico observado na figura 3-2 é também facilmente explicável, uma vez que elétrons de baixa energia não podem penetrar profundamente no interior do cristal, de modo que apenas um pequeno número de planos atômicos contribui para a onda difratada. Portanto,

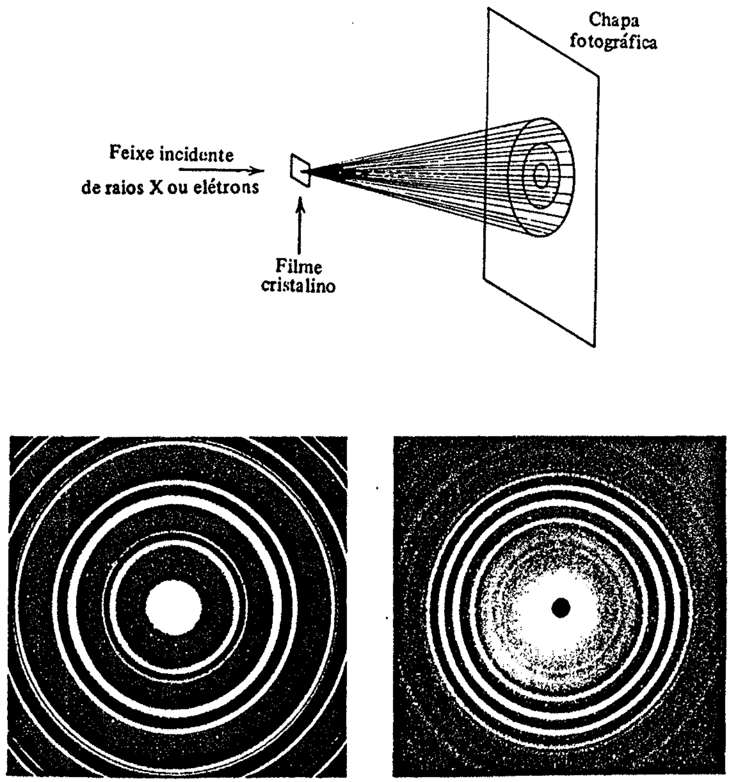


FIGURA 3-4. *Ao alto*: O arranjo experimental para a difração de Debye-Scherrer de raios X ou elétrons por um material policristalino. *Embaixo à esquerda*: A figura de difração de Debye-Scherrer de raios X difratados por cristais de óxido de zircônio. *Embaixo à direita*: A figura de difração de Debye-Scherrer de elétrons difratados por cristais de ouro.

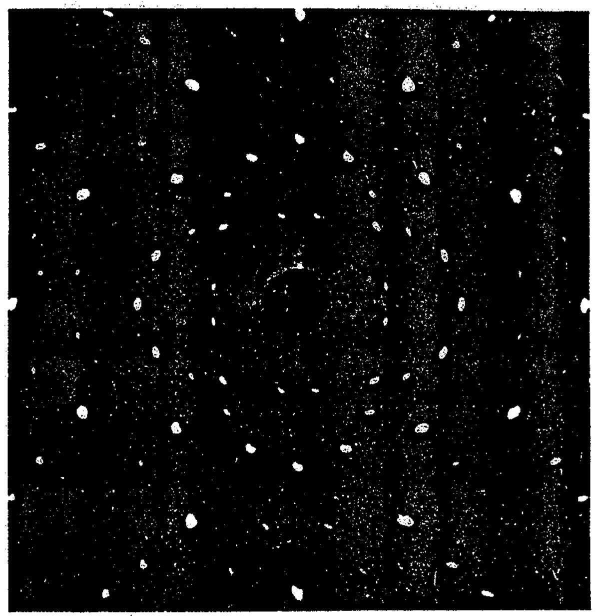
o máximo da difração não é pronunciado. Todos os resultados experimentais concordavam muito bem, tanto qualitativa quanto quantitativamente, com as previsões de de Broglie, e forneciam indícios convincentes de que as partículas materiais se movem de acordo com as leis do movimento ondulatório.

Em 1927, G. P. Thomson mostrou a difração de feixes de elétrons ao passar através de filmes finos e confirmou detalhadamente, de forma independente, a relação de de Broglie $\lambda = h/p$. Enquanto a experiência de Davisson-Germer é semelhante à de Laue para a difração de raios X (reflexão em um arranjo regular de planos atômicos em um grande monocristal), a experiência de Thomson é semelhante ao método de Debye-Hull-Scherrer de difração de raios X por uma substância pulverizada (transmissão através de um agregado de cristais muito pequenos orientados ao acaso). Thomson utilizou elétrons de alta energia, pois são muito mais penetrantes, de forma que centenas de planos atômicos contribuem para a onda difratada. A figura de difração resultante tem uma estrutura bem pronunciada. Na figura 3-4 mostramos, para comparação, uma figura de difração de raios X e uma figura de difração de elétrons por substâncias policristalinas (substâncias nas quais um número grande de cristais microscópicos está orientado ao acaso).

É interessante notar que J. J. Thomson, que em 1897 descobriu o elétron (por ele caracterizado como uma partícula que tinha uma razão entre carga e massa definida) e recebeu o Prêmio Nobel em 1906, era o pai de G. P. Thomson, que, em 1927, descobriu experimentalmente a difração do elétron e recebeu (juntamente com Davisson) o Prêmio Nobel em 1937. A respeito disso, Max Jammer escreve: "Pode-se ficar inclinado a dizer que Thomson, o pai, recebeu o Prêmio Nobel por ter mostrado que o elétron é uma partícula, e que Thomson, o filho, o recebeu por ter mostrado que o elétron é uma onda".

Não apenas elétrons, mas *todos os objetos materiais*, carregados ou não, apresentam características ondulatórias em seu movimento, quando estão sob as condições da ótica física. Por exemplo, Estermann, Stern e Frisch realizaram experiências de difração de feixes moleculares de hidrogênio e feixes atômicos de hélio por um cristal de fluoreto de lítio; Fermi, Marshall e Zinn mostraram fenômenos de interferência e difração para nêutrons lentos. Na figura 3-5 é mostrada uma figura de difração de nêutrons difratados por um cristal de cloreto de sódio. Foi construído até mesmo um interferômetro operando com feixes de elétrons. A existência de ondas de matéria está portanto bem estabelecida.

É interessante notar que tivemos que considerar comprimentos de onda de de Broglie relativamente grandes para obter indícios experimentais da natureza ondulatória da matéria. Tanto para grandes quanto para pequenos comprimentos de onda, a matéria e a radiação apresentam os dois aspectos, o ondulatório e o corpuscular. Os aspectos corpusculares são salientados quando se estuda a emissão ou absorção, e os aspectos ondulatórios são salientados quando se estuda o movimento através de um sistema. Mas os aspectos ondulatórios do movimento se tornam mais dificilmente observáveis quando os comprimentos de onda ficam menores. Mais uma vez vemos o papel fundamental desempenhado pela constante de Planck h. Se $h = 0$ então em $\lambda = h/p$ obteríamos sempre $\lambda = 0$. Todas as partículas materiais teriam então um comprimento de onda menor do que qualquer dimensão característica, e nunca poderíamos observar efeitos de difração. Embora o valor de h absolutamente não seja zero, ele é pequeno. E é exatamente pelo fato de ser pequeno que a existência de ondas de matéria no mundo material fica disfarçada, pois deveríamos ter momentos muito pequenos para que obtivéssemos comprimentos de onda mensuráveis. Para partículas macroscópicas usuais a massa é tão grande que o momento é sempre grande o suficiente para que o comprimento de onda de de Broglie seja muito pequeno, ficando além dos limites em que pode ser detectado experimentalmente, e a mecânica clássica predomina. No mundo microscópico as massas das partículas materiais são tão pequenas que seus momentos são pequenos mesmo se suas velocidades são grandes. Portanto os seus compri-



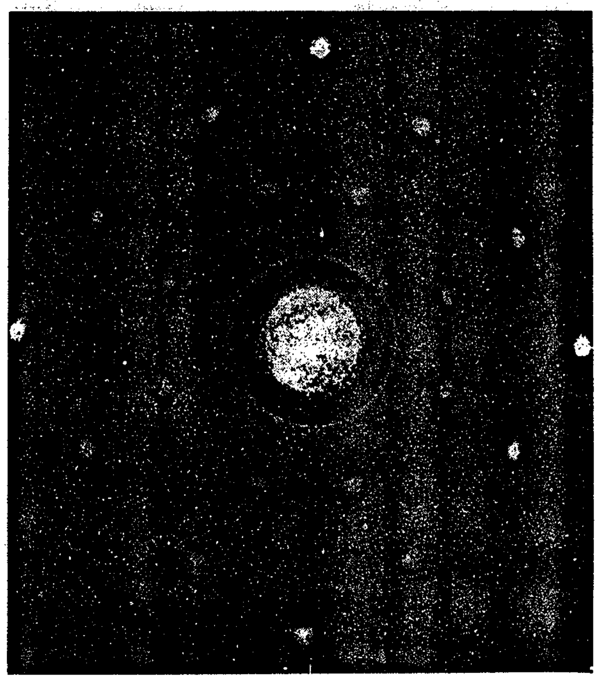


FIGURA 3-5. *Ao alto*: A figura de Laue da difração de raiox X por um monocristal de cloreto de sódio. *Embaixo*: A figura de Laue de difração de nêutrons de um reator nuclear por um monocristal de cloreto de sódio.

mentos de onda de de Broglie são suficientemente grandes para serem comparáveis às dimensões características do sistema considerado, tal como um átomo, e as propriedades ondulatórias são observáveis experimentalmente em seus movimentos. Mas não devemos nos esquecer que, tanto para a radiação como para a matéria, em suas interações (por exemplo, quando são detectadas), as propriedades corpusculares são preponderantes, mesmo para grandes comprimentos de onda.

EXEMPLO 3-2

Nas experiências anteriormente citadas com átomos de hélio, foi obtido um feixe de átomos com velocidade praticamente constante de $1{,}635 \times 10^5$ cm/s fazendo-se com que gás hélio escapasse, por um pequeno orifício no recipiente que o continha, para uma câmara na qual havia sido feito vácuo. Depois o feixe passa através de fendas estreitas em discos circulares paralelos girando, próximos uns aos outros (um seletor mecânico de velocidades). Observou-se que um feixe fortemente difratado de átomos de hélio emergiu da superfície do cristal de fluoreto de lítio sobre a qual os átomos estavam incidindo. O feixe difratado foi detectado com um manômetro extremamente sensível. A análise usual dos resultados experimentais de difração pelo cristal indicaram um comprimento de onda de $0{,}600 \times 10^{-8}$ cm. Qual a relação entre esse resultado e o comprimento de onda de de Broglie?

A massa de um átomo de hélio é

$$m = \frac{M}{N_0} = \frac{4{,}00 \text{ g/mol}}{6{,}02 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}} = 6{,}65 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

De acordo com a equação de de Broglie, o comprimento de onda é

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}63 \times 10^{-34} \text{ j-s}}{6{,}65 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 1{,}635 \times 10^3 \text{ m/s}} =$$

$$= 0{,}609 \times 10^{-10} \text{ m} = 0{,}609 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Este resultado, que é 1,5% maior do que o valor medido na difração pelo cristal, está dentro dos limites de erro da experiência. ▲

Experiências como a considerada no exemplo 3-2 são bastante difíceis pois as intensidades obtidas com feixes atômicos são bastante baixas. Experiências de difração de nêutrons, usando cristais com separação entre os planos conhecida, confirmam a existência de ondas de matéria e confirmam com precisão a equação de de Broglie. A precisão deve-se ao fato de que reatores nucleares fornecem nêutrons de forma abundante. Atualmente a difração de nêutrons é um método importante de estudo da estrutura cristalina. Certos cristais, tais como os orgânicos hidrogenados, são particularmente apropriados para análise por difração de nêutrons, pois os nêutrons são fortemente espalhados por átomos de hidrogênio, enquanto que raios X o são fracamente. Os raios X interagem principalmente com os elétrons no átomo; elétrons interagem por forças eletromagnéticas tanto com a carga nuclear do átomo quanto com os demais elétrons, de modo que sua interação com os átomos de hidrogênio é fraca, pois a carga é pequena. No entanto os nêutrons interagem por forças nucleares principalmente com o núcleo do átomo, e esta interação é forte.

3-2 A DUALIDADE ONDA-PARTÍCULA

Na física clássica, a energia é transportada ou por ondas ou por partículas. Os físicos clássicos observaram ondas de água transportando energia sobre a superfície da água, ou balas transferindo energia do revólver para o alvo. A partir dessas experiências, eles construíram um modelo ondulatório para certos fenômenos macroscópicos e um modelo corpuscular para outros, e de forma bem natural estenderam esses modelos para regiões visualmente menos acessíveis. Assim, eles explicaram a propagação do som em termos de um modelo ondulatório e pressões de gases em termos de um modelo corpuscular (teoria cinética). O fato de terem obtido sucesso os condicionou a esperar que todos os entes fossem ou partículas ou ondas. Continuaram sendo bem sucedidos até o início do século XX com as aplicações da teoria ondulatória de Maxwell à radiação e a descoberta de partículas elementares de matéria, tais como o nêutron e o pósitron.

Os físicos clássicos estavam, portanto, bastante despreparados para achar que para entender a radiação precisassem recorrer a um modelo corpuscular em algumas situações, como no efeito Compton, e a um modelo ondulatório em outras, como na difração de raios X. Talvez mais notável seja o fato de que essa mesma dualidade onda-partícula se aplica tanto à matéria quanto à radiação. A razão entre a carga e a massa do elétron e o rastro de ionização que ele deixa na matéria (uma seqüência de colisões localizadas) sugerem um modelo corpuscular, mas a difração de elétrons sugere um modelo ondulatório. Os físicos sabem agora que são compelidos a usar ambos os modelos para o mesmo ente. É muito importante notar, no entanto, que em qualquer medida feita apenas se aplica um modelo – os dois modelos não são usados sob as mesmas circunstâncias. Quando o ente é detectado por algum tipo de interação, ele atua como uma partícula no sentido que é localizado; quando está se movendo, age como uma onda, no sentido que se observam fenômenos de interferência, e, obviamente, uma onda tem extensão, e não é localizada.

Niels Bohr resumiu a situação em seu *princípio da complementaridade*. Os modelos corpuscular e ondulatório são complementares; se uma medida prova o caráter ondulatório da radiação ou da matéria, então é impossível provar o caráter corpuscular na mesma medida, e vice-versa. A escolha de que modelo usar é determinada pela natureza da medida. Além disso, nossa compreensão da radiação ou da matéria está incompleta a menos que levemos em consideração tanto as medidas que revelem os aspectos ondulatórios quanto as que revelem os aspectos corpusculares. Portanto, radiação e matéria não são apenas ondas ou apenas partículas. Um modelo mais geral e, para a mentalidade clássica, mais complicado, é necessário para descrever seu comportamento, embora em situações extremas possa ser aplicado um modelo ondulatório simples, ou um modelo corpuscular simples.

A ligação entre os modelos corpuscular e ondulatório é feita por meio de uma interpretação probabilística da dualidade onda-partícula. No caso da radiação, foi Einstein quem unificou as teorias ondulatória e corpuscular; a seguir, Max Born aplicou um argumento semelhante para unificar as teorias ondulatória e corpuscular da matéria.

No modelo ondulatório a intensidade da radiação, I, é proporcional a $\overline{\mathcal{E}^2}$, onde $\overline{\mathcal{E}^2}$ é o valor médio, sobre um período, do quadrado do campo elétrico da onda. (I é o valor médio do chamado vetor de Poynting, e usamos o símbolo $\mathcal{E}$ em vez de E para o campo elétrico para evitar confusões com a energia total E.) No modelo do fóton, ou corpuscular, a intensidade da radiação é escrita $I = Nh\nu$, onde N é o número médio de fótons por unidade de tempo que cruzam uma unidade de área perpendicular à direção de propagação. Foi Einstein quem sugeriu que $\overline{\mathcal{E}^2}$, que na teoria eletromagnética é proporcional à energia radiante contida em uma unidade de volume, poderia ser interpretado como uma medida do número médio de fótons por unidade de volume.

Lembremos que Einstein introduziu uma granulosidade para a radiação, abandonando a interpretação contínua de Maxwell. Isto leva a uma interpretação estatística da intensidade. Nessa interpretação, uma fonte pontual de radiação emite fótons ao acaso em todas as direções. O número médio de fótons que cruza uma unidade de área vai diminuir com o aumento da distância da fonte à área. Isto se deve ao fato de que os fótons se espalham sobre uma esfera de área tanto maior quanto mais longe eles estiverem da fonte. Como a área de uma esfera é proporcional ao quadrado de seu raio, obtemos, em média, uma lei de inverso do quadrado para a intensidade, assim como no modelo ondulatório. No modelo ondulatório, imaginamos que ondas esféricas se espalham a partir da fonte, e que a intensidade cai de forma inversamente proporcional ao quadrado da distância à fonte. Aqui, essas ondas, cuja intensidade pode ser medida por $\mathcal{E}^2$, podem ser vistas como ondas condutoras dos fótons; as ondas em si mesmas não têm energia – há apenas fótons – mas são uma grandeza cuja intensidade mede o número médio de fótons por unidade de volume.

Usamos a palavra "média" porque os processos de emissão são de natureza estatística. Não especificamos exatamente quantos fótons cruzam uma unidade de área em uma unidade de tempo, especificamos apenas seu número médio; o número exato pode flutuar no tempo e no espaço, assim como na teoria cinética dos gases há flutuações em torno de um valor médio de muitas quantidades. Podemos dizer de forma definitiva, no entanto, que a probabilidade de que um fóton cruze uma unidade de área a 3 m de distância da fonte é exatamente um nono da probabilidade de que um fóton cruze uma unidade de área a 1 m da fonte. Na fórmula $I = Nh\nu$, então, N é um valor médio e é uma medida da probabilidade de que um fóton atravesse uma unidade de área em uma unidade de tempo. Se igualarmos a expressão ondulatória à expressão corpuscular teremos

$$I = (1/\mu_0 c)\,\overline{\mathcal{E}^2} = h\nu N$$

de forma que $\overline{\mathcal{E}^2}$ é proporcional a N. A interpretação de Einstein de $\overline{\mathcal{E}^2}$ como uma medida probabilística da densidade de fótons então se torna clara. Esperamos que, assim como acontece na teoria cinética, as flutuações em torno da média se tornem mais observáveis a baixas intensidades do que a altas, de forma que a baixas intensidades os fenômenos quânticos contradigam mais dramaticamente a interpretação contínua clássica.

De forma análoga à interpretação de Einstein da radiação, Max Born propôs uma unificação semelhante para a dualidade onda-partícula da matéria. Ela surgiu muitos anos depois de Schroedinger ter desenvolvido sua generalização do postulado de de Broglie, a chamada mecânica quântica. Vamos examinar a teoria de Schroedinger quantitativamente em capítulos posteriores. Aqui queremos apenas usar a idéia de Born em uma forma qualitativa para dar a base conceitual necessária à análise detalhada subseqüente.

Vamos associar mais do que apenas comprimento de onda e freqüência às ondas de matéria. Fazemos isto introduzindo uma função que representa a onda de de Broglie, chamada *função de onda* Ψ. Para partículas que se movem na direção x com um valor preciso do momento e da energia, por exemplo, a função de onda pode ser escrita como uma função senoidal simples de amplitude A, tal como

$$\Psi(x,t) = A \text{ sen } 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right) \qquad (3\text{-}4a)$$

Isto é o análogo de

$$\mathcal{E}(x,t) = A \text{ sen } 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right) \qquad (3\text{-}4b)$$

para o campo elétrico de uma onda eletromagnética senoidal de comprimento de onda λ, e freqüência ν, se movendo no sentido positivo do eixo x. A grandeza $\overline{\Psi^2}$ vai, para as ondas de matéria, desempenhar um papel análogo ao desempenhado por $\overline{\mathcal{E}^2}$ para as ondas de radiação. Essa grandeza, a média do quadrado da função de onda para ondas de matéria, é uma medida da probabilidade de encontrar uma partícula em uma unidade de volume em um dado ponto e instante de tempo. Assim como $\mathcal{E}$ é uma função de espaço e do tempo, também o é Ψ; e, como vamos ver mais tarde, assim como $\mathcal{E}$ satisfaz à equação de onda, também a satisfaz Ψ (à equação de Schroedinger). A grandeza $\mathcal{E}$ é uma onda (de radiação) associada a um fóton, e Ψ é uma onda (de matéria) associada a uma partícula material.

Segundo Born: "De acordo com essa interpretação, toda a evolução dos eventos é determinada pelas leis da probabilidade; a um estado no espaço corresponde uma probabilidade definida, que é dada pela onda de de Broglie associada ao estado. Um processo mecânico é portanto acompanhado por um processo ondulatório, a onda 'condutora', descrita pela equação de

Schroedinger, cujo significado é o de dar a probabilidade de um curso definido do processo mecânico. Se, por exemplo, a amplitude da onda condutora for zero num certo ponto do espaço, isto significa que a probabilidade de encontrarmos o elétron nesse ponto é praticamente nula".

Assim como na interpretação de Einstein da radiação não especificamos a localização exata de um fóton num dado instante, mas em vez disso especificamos, por meio de $\overline{\mathcal{E}^2}$, a probabilidade de encontrar um fóton numa certa região num dado instante, também na interpretação de Born não especificamos a localização exata de uma partícula em um certo instante, mas, em vez disso, especificamos, por meio de $\overline{\Psi^2}$, a probabilidade de encontrar uma partícula em um dado ponto em um dado instante. Assim como estamos habituados a somar funções de onda ($\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}$) para duas ondas eletromagnéticas superpostas cuja intensidade resultante é dada por $\overline{\mathcal{E}^2}$, também vamos somar funções de onda para duas ondas de matéria superpostas ($\Psi_1 + \Psi_2 = \Psi$) cuja intensidade resultante é dada por $\overline{\Psi^2}$. Isto é, um *princípio de superposição* se aplica tanto à matéria quanto à radiação. Isto está de acordo com o fato experimental notável de que a matéria exibe propriedades de interferência e difração, um fato que não pode ser entendido com base nas idéias da mecânica clássica. Devido ao fato de que ondas podem se superpor tanto construtivamente (em fase) quanto destrutivamente (fora de fase), duas ondas podem se combinar ou para darem uma onda resultante de grande intensidade ou para se cancelarem, mas duas partículas clássicas de matéria não podem se combinar de forma a se cancelarem.

O estudante pode aceitar a lógica dessa fusão dos conceitos de onda e partícula, mas ainda assim perguntar se se faz necessária uma interpretação estatística ou probabilística. Foram Heisenberg e Bohr quem, em 1927, pela primeira vez mostraram quão essencial era o conceito de probabilidade para a união das descrições ondulatória e corpuscular da matéria e radiação. Vamos investigar esses assuntos nas próximas seções.

3-3 O PRINCÍPIO DA INCERTEZA

O uso de considerações probabilísticas não é estranho à física clássica. Por exemplo, a mecânica estatística clássica se utiliza da teoria de probabilidades. Entretanto, na física clássica as leis básicas (tais como as leis de Newton) são determinísticas, e a análise estatística é apenas um artifício prático para tratar sistemas muito complicados. De acordo com Heisenberg e Bohr, no entanto, a interpretação probabilística é fundamental em mecânica quântica, e deve-se abandonar o determinismo. Vejamos de que forma se chega a essa conclusão.

Na mecânica clássica, as equações de movimento de um sistema, conhecidas as forças que atuam sobre ele, podem ser resolvidas de forma a dar a posição e o momento de uma partícula para todos os valores do tempo. Tudo que é necessário saber é a posição e o momento precisos da partícula em um certo instante $t = 0$ (as condições iniciais), e assim o movimento futuro fica determinado de forma exata. Esta mecânica foi utilizada com grande sucesso no mundo macroscópico, por exemplo, na astronomia, para prever os movimentos subseqüentes de objetos em função de seus movimentos iniciais. Observemos, no entanto, que no processo de realizar observações o observador interage com o sistema. Um exemplo da astronomia contemporânea é a medição precisa da posição da Lua pela reflexão de radar. A posição da Lua é perturbada pela medida, mas, devido à sua grande massa, essa perturbação pode ser ignorada. Em uma escala um tanto menor, como por exemplo uma experiência macroscópica cuidadosamente planejada na Terra, tais perturbações também são normalmente pequenas, ou ao menos controláveis, e podem ser previstas acuradamente por cálculos convenientes. Portanto, uma hipótese naturalmente feita pelos físicos clássicos foi que para sistema microscópicos, a posição e o momento de um objeto, por exemplo um elétron, poderiam de maneira análoga ser determinados de forma precisa pelas observações. Heisenberg e Bohr questionaram essa hipótese.

A situação é algo semelhante à existente quando do nascimento da teoria da relatividade.

Os físicos falavam de intervalos de comprimento e intervalos de tempo, isto é, de espaço e tempo, sem se perguntarem criticamente como se poderia medi-los na realidade. Por exemplo, falavam da simultaneidade de dois eventos separados sem se perguntarem ao menos como alguém poderia fisicamente estabelecer uma simultaneidade. Na realidade, Einstein mostrou que a simultaneidade não era de forma alguma um conceito absoluto, como se supunha anteriormente, mas que dois eventos separados que eram simultâneos para um observador ocorriam em tempos diferentes para outro observador em movimento relativamente ao primeiro. A simultaneidade é um conceito relativo. Da mesma forma, então, devemos nos perguntar como na realidade medimos a posição e o momento.

Podemos determinar por meio de uma experiência real a posição e o momento no mesmo instante da matéria ou de radiação? A resposta dada pela teoria quântica é: não com precisão maior do que a que é permitida pelo *princípio da incerteza* de Heisenberg. Este princípio, também chamado princípio da indeterminação, tem duas partes. A primeira é relativa à medida simultânea de posição e momento. Ela afirma que uma experiência não pode determinar simultaneamente o valor exato de uma componente do momento, por exemplo p_x, de uma partícula e também o valor exato da coordenada correspondente, x. Em vez disso, a precisão de nossa medida está inerentemente limitada pelo processo de medida em si, de forma tal que

$$\Delta p_x \Delta x \geqslant \hbar/2 \qquad (3\text{-}5)$$

onde o momento p_x é conhecido com uma incerteza de Δp_x, e a posição x no mesmo instante com incerteza Δx. Aqui $\hbar$ (leia h cortado) é um símbolo simplificado para $h/2\pi$, onde h é a constante de Planck. Isto é,

$$\hbar \equiv h/2\pi$$

Há relações correspondentes para as outras componentes do momento, ou seja, $\Delta p_y \Delta y \geqslant \hbar/2$, $\Delta p_z \Delta z \geqslant \hbar/2$, bem como para o momento angular. É importante notar que esse princípio não tem nada a ver com possíveis melhorias nos instrumentos que possam nos dar melhores determinações simultâneas de p_x e x. O que o princípio diz na realidade é que mesmo que tenhamos instrumentos ideais nunca poderemos obter resultados melhores do que $\Delta p_x \Delta x \geqslant \hbar/2$. Observemos também que está envolvido o *produto* de incertezas, de forma que, por exemplo, quanto mais modificarmos uma experiência para melhorarmos nossa medida de p_x, mais abrimos mão de poder determinar x precisamente. Se conhecemos p_x exatamente, nada sabemos a respeito de x (isto é, se $\Delta p_x = 0$, $\Delta x = \infty$). Portanto, *a restrição não é em relação à precisão com que p_x ou x podem ser medidas, mas em relação ao produto $\Delta p_x \Delta x$ numa medida simultânea de ambos.*

A segunda parte do princípio da incerteza está relacionada com a medida da energia E e do tempo t necessário à medida, como, por exemplo, o intervalo de tempo Δt durante o qual um fóton com incerteza na energia ΔE é emitido de um átomo. Neste caso,

$$\Delta E \Delta t \geqslant \hbar/2 \qquad (3\text{-}6)$$

onde ΔE é a incerteza no nosso conhecimento da energia E de um sistema e Δt é o intervalo de tempo característico da rapidez com que ocorrem mudanças no sistema.

Mostraremos mais tarde que as relações de Heisenberg são conseqüência do postulado de de Broglie e de propriedades simples comuns a todas as ondas. Como o postulado de de Broglie é verificado pelas experiências que já discutimos, podemos dizer que o princípio da incerteza está baseado na experiência. Breve consideraremos a consistência do princípio com outras experiências. Notemos, entretanto, que é novamente a constante de Planck h que distingue os resultados quânticos dos clássicos. Se h, ou $\hbar$, fossem zero em (3-5) e (3-6), não haveria nenhuma limitação básica sobre nossas medidas, o que é o ponto de vista clássico. Mais uma vez é o fato de h ser pequeno que tira o princípio da incerteza do alcance de nossas experiências cotidianas. Isto é análogo ao que ocorre na relatividade, onde a pequenez da razão v/c nas situações macroscópicas tira a relatividade do alcance das experiências cotidianas. Em princípio, portanto, a física clássica tem validade limitada e a sua aplicação a sistemas microscópicos conduzirá a contradições com os resultados experimentais. Se não podemos determinar x e p simultaneamente, então não podemos especificar as condições iniciais do movimento de forma exata. Assim, não podemos determinar precisamente o comportamento futuro de um sistema. Em vez

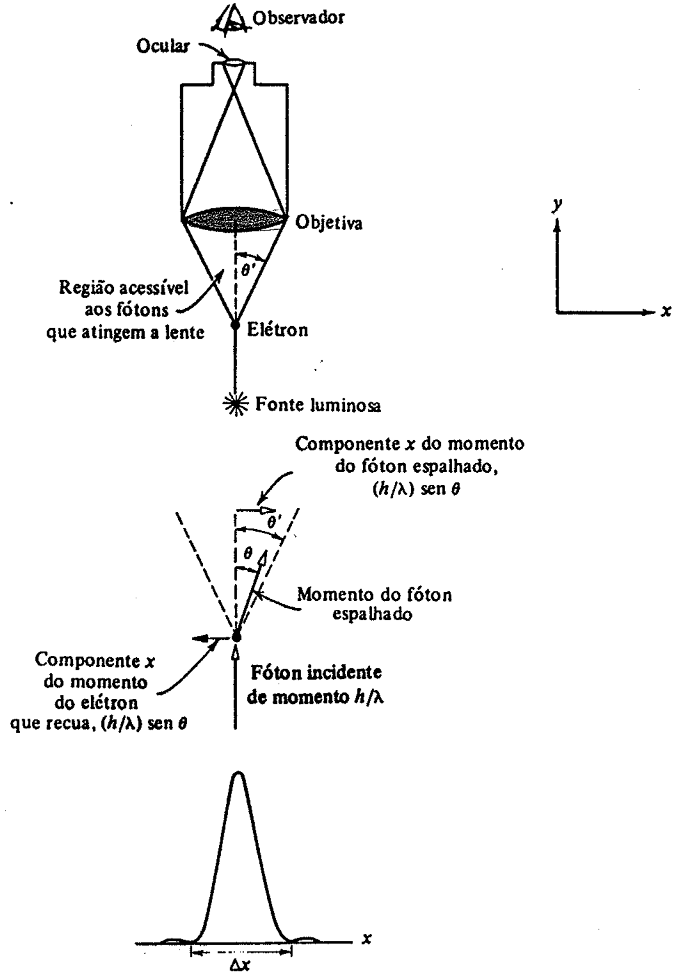


FIGURA 3-6. A experiência imaginária do microscópio de Bohr. *Ao alto*: O equipamento. *No meio*: O espalhamento de um fóton pelo elétron. *Embaixo*: A figura de difração da imagem do elétron vista pelo observador.

de fazer previsões determinísticas, podemos afirmar apenas os possíveis resultados de uma observação, dando as probabilidades relativas de sua ocorrência. Como o ato de observar um sistema o perturba de uma forma que não é completamente previsível, a observação altera o movimento do sistema fazendo com que ele não possa ser perfeitamente conhecido.

Vamos agora ilustrar a origem física do princípio da incerteza. Com a compreensão que ganharemos, poderemos apreciar melhor a demonstração formal dada na próxima seção. Inicialmente vamos usar uma experiência imaginária devida a Bohr para verificar (3-5). Digamos que queiramos medir com toda a precisão possível a posição de uma partícula "pontual", como um elétron. Para maior precisão usaremos um microscópio para "ver" o elétron, como é mostrado na figura 3-6. Para ver o elétron precisamos iluminá-lo, pois é na verdade o fóton de luz espalhado pelo elétron que é visto pelo observador. Já aqui, mesmo antes de qualquer cálculo, surge o princípio da incerteza. Só o ato de observarmos o elétron o perturba. No instante que iluminamos o elétron, ele recua, devido ao efeito Compton, de uma forma que, como logo veremos, não pode ser completamente determinada. Se não iluminarmos o elétron, entretanto, não seremos capazes de vê-lo (detectá-lo). Portanto o princípio da incerteza diz respeito ao processo de medida em si, e expressa o fato de que sempre existe uma interação não determinável entre o observador e o que é observado; não podemos fazer nada para evitar a interação ou para corrigir seus efeitos. No caso considerado podemos tentar reduzir ao máximo a perturbação causada ao elétron usando uma fonte luminosa muito fraca. No caso extremo podemos considerar que é possível ver o elétron se apenas *um* fóton por ele espalhado atingir a objetiva do microscópio. O momento do fóton é $p = h/\lambda$. Este fóton pode ter sido espalhado *em qualquer direção* dentro da região angular $2\theta'$ subtendida pela objetiva a partir da localização do elétron. É por isso que a interação não pode ser previamente calculada. Vemos que a componente x do momento do fóton pode variar de $+p \operatorname{sen}\theta'$ a $-p \operatorname{sen}\theta'$ e sua incerteza depois do espalhamento é

$$\Delta p_x = 2p \operatorname{sen}\theta' = (2h/\lambda)\operatorname{sen}\theta'$$

A lei de conservação do momento exige que o elétron receba um momento na direção x igual em módulo à variação da componente x do momento do fóton. Assim a componente x do momento do elétron tem a mesma incerteza da componente x do momento do fóton. Observe que para reduzir Δp_x podemos aumentar o comprimento de onda da luz, ou usar um microscópio cuja objetiva subtenda um ângulo menor.

Mas e quanto à coordenada x do elétron? Lembre que a imagem de um objeto pontual, vista através de um microscópio, não é um ponto, mas uma figura de difração; a imagem do elétron é "difusa". O poder de resolução de um microscópio determina a precisão máxima com a qual o elétron pode ser localizado. Se tomarmos a largura do máximo central da difração como sendo uma medida da incerteza em x, uma expressão bem conhecida para o poder de resolução de um microscópio nos dá

$$\Delta x = \lambda/\operatorname{sen}\theta'$$

(Observe que, como $\operatorname{sen}\theta \simeq \theta$, isto é um exemplo da relação genérica $a \simeq \lambda/\theta$ entre a dimensão característica do aparelho de difração, o comprimento de onda das ondas difratadas e o ângulo de difração.) O fóton espalhado que estamos considerando deve ter vindo de *algum lugar* de uma região com essa largura centrada no eixo do microscópio, de forma que a incerteza na localização do elétron é Δx. (Não podemos ter certeza do local exato de origem de cada fóton embora após um grande número de repetições da experiência os fótons produzam a figura de difração mostrada anteriormente.) Observe que para diminuir Δx podemos usar luz com comprimentos de onda mais curtos, ou um microscópio cuja objetiva subtenda um ângulo maior.

Se tomarmos agora o produto das incertezas verificamos que

$$\Delta p_x \Delta x = \left(\frac{2h}{\lambda}\operatorname{sen}\theta'\right)\left(\frac{\lambda}{\operatorname{sen}\theta'}\right) = 2h \qquad (3\text{-}7)$$

que concorda razoavelmente com o limite mínimo $\hbar/2$ fixado pelo princípio da incerteza. Não podemos *simultaneamente* tornar Δp_x e Δx tão pequenos quanto queiramos, pois o procedimento que diminui um deles aumenta o outro. Por exemplo, se usarmos luz de pequeno comprimento de onda (como raios γ) para reduzir Δx através de uma melhor resolução, aumentamos o recuo Compton do elétron e conseqüentemente Δp_x, e vice-versa. De fato, o comprimento de onda λ e o ângulo θ' subtendido pela objetiva sequer aparecem no resultado. Na prática, uma experiência dá resultados piores do que (3-7) sugere, pois esse resultado representa a situação mais ideal possível. No entanto, chegamos a ele a partir de fenômenos físicos perfeitamente mensuráveis, como o efeito Compton e o poder de resolução de uma lente.

Este resultado não deve parecer misterioso ao estudante. Resulta diretamente da quantização da radiação. Deveremos ter no mínimo um fóton iluminando o elétron, ou então absolutamente nenhuma iluminação; e mesmo um único fóton carrega um momento $p = h/\lambda$. É esse fóton espalhado que realiza a interação necessária entre o microscópio e o elétron. Essa interação perturba a partícula de uma forma que não pode ser exatamente prevista ou controlada. Como resultado, as coordenadas e momento da partícula não podem ser completamente conhecidos após a medida. Se a física clássica fosse válida, então, como a radiação é considerada contínua em vez de granular, poderíamos reduzir a iluminação a níveis arbitrariamente pequenos e dar ao elétron um momento arbitrariamente pequeno ao mesmo tempo usando comprimentos de onda arbitrariamente pequenos para obter uma resolução "perfeita". Em princípio não haveria nenhum limite mínimo simultâneo para a resolução e o momento transferido, e não existiria nenhum princípio de incerteza. Mas isto não pode ser feito; o fóton é indivisível. Novamente vemos, a partir de $\Delta p_x \Delta x \geqslant \hbar/2$, que a constante de Planck é uma medida da menor perturbação não controlável que distingue a física quântica da física clássica.

Vamos agora considerar (3-6), que relaciona as incertezas na energia e no tempo. Para o caso de uma partícula livre podemos deduzir (3-6) de (3-5), que relaciona posição e momento, da seguinte maneira. Considere um elétron movendo-se ao longo do eixo x com energia $E = p_x^2/2m$. Se p_x tem uma incerteza Δp_x, então a incerteza em E é dada por $\Delta E = (p_x/m)\Delta p_x = v_x \Delta p_x$. Aqui v_x pode ser interpretado como a velocidade de recuo ao longo de x do elétron que é iluminado em uma medida da posição. Se o intervalo de tempo necessário para a medida é Δt, então a incerteza em sua posição x é $\Delta x = v_x \Delta t$. Combinando $\Delta t = \Delta x/v_x$ e $\Delta E = v_x \Delta p_x$, obtemos $\Delta E \Delta t = \Delta p_x \Delta x$. Mas $\Delta p_x \Delta x \geqslant \hbar/2$. Portanto

$$\Delta E \Delta t \geqslant \hbar/2$$

EXEMPLO 3-3

Verificou-se que a velocidade de um projétil (m = 50 g) e a velocidade de um elétron (m = 9,1 × 10^{-28} g) são iguais a 300 m/s, com uma incerteza de 0,01% . Com que precisão fundamental poderíamos ter localizado a posição de cada um, em uma medida simultânea com a da velocidade?

Para o elétron

$$p = mv = 9{,}1 \times 10^{-31}\ \text{kg} \times 300\ \text{m/s} = 2{,}7 \times 10^{-28}\ \text{kg-m/s}$$

e

$$\Delta p = m\Delta v = 0{,}0001 \times 2{,}7 \times 10^{-28}\ \text{kg-m/s} = 2{,}7 \times 10^{-32}\ \text{kg-m/s}$$

de forma que

$$\Delta x > \frac{h}{4\pi\Delta p} = \frac{6{,}6 \times 10^{-34}\ \text{j-s}}{4\pi \times 2{,}7 \times 10^{-32}\ \text{kg-m/s}} = 2 \times 10^{-3}\ \text{m} = 0{,}2\ \text{cm}$$

Para o projétil

$$p = mv = 0{,}05\ \text{kg} \times 300\ \text{m/s} = 15\ \text{kg-m/s}$$

e

$$\Delta p = 0{,}0001 \times 15\ \text{kg-m/s} = 1{,}5 \times 10^{-3}\ \text{kg-m/s}$$

de forma que

$$\Delta x \geqslant \frac{h}{4\pi\Delta p} = \frac{6{,}6 \times 10^{-34}\ \text{j-s}}{4\pi \times 1{,}5 \times 10^{-3}\ \text{kg-m/s}} \doteq 3 \times 10^{-32}\ \text{m}$$

Portanto, para objetos macroscópicos, tais como um projétil, o princípio da incerteza não coloca nenhum limite prático ao nosso processo de medida; Δx nesse exemplo é cerca de 10^{-17} vezes o diâmetro de um núcleo. Para objetos microscópicos, tais como um elétron, existem limites práticos; Δx em nosso exemplo é cerca de 10^{7} vezes o diâmetro de um átomo. ▲

3-4 PROPRIEDADES DAS ONDAS DE MATÉRIA

Nesta seção vamos obter os princípios de incerteza combinando as relações de de Broglie-Einstein, $p = h/\lambda$ e $E = h\nu$, com propriedades matemáticas simples que são comuns a todas as ondas. Começaremos a estudar estas propriedades observando um aparente paradoxo.

A velocidade de propagação w de uma onda com comprimento de onda λ e freqüência ν é dada pela relação familiar, que verificaremos mais tarde

$$w = \lambda\nu \tag{3-8}$$

Vamos calcular w para uma onda de de Broglie associada a uma partícula de momento p e energia total E. Obtemos

$$w = \lambda\nu = \frac{h}{p}\frac{E}{h} = \frac{E}{p}$$

Suponhamos que a partícula esteja se movendo com uma velocidade não relativística v em uma região de energia potencial zero. (A validade de nossas conclusões não será limitada por essas hipóteses.) Calculando p e E em termos de v e da massa m da partícula, temos que

$$w = \frac{E}{p} = \frac{mv^2/2}{mv} = \frac{v}{2} \tag{3-9}$$

Este resultado parece estranho porque indica que a onda de matéria não seria capaz de acompanhar a partícula cujo movimento ela controla. Entretanto, como veremos a seguir, não há nenhuma dificuldade real.

Imaginemos que uma partícula se mova ao longo do eixo x sem influência de nenhuma força, isto é, sua energia potencial ter valor constante zero. A onda de matéria associada a essa partícula também se move ao longo do eixo. Suponhamos que, em uma experiência imaginária, tenhamos distribuído ao longo do eixo x um conjunto (hipotético) de instrumentos capazes de medir a amplitude da onda de matéria. Em um certo instante, digamos $t = 0$, registramos as leituras desses instrumentos. Os resultados da experiência podem ser apresentados como um gráfico dos valores instantâneos da onda, que designamos pelo símbolo $\Psi(x,t)$, como função de x em um instante fixo $t = 0$. Não é necessário saber-se muito a respeito de ondas de matéria no momento para imaginar que o gráfico deve se comportar *qualitativamente* como o mostrado na figura 3-7. A amplitude da onda de matéria deve ser modulada de forma tal que seu valor seja diferente de zero apenas em alguma região finita do espaço nas vizinhanças da partícula. Isto é necessário porque a onda de matéria deve de alguma forma ser associada no espaço à partícula cujo movimento ela controla. A onda de matéria está na forma de um *grupo** de ondas e, à medida que o tempo passa, o grupo deve certamente se mover ao longo do eixo x com a mesma velocidade da partícula.

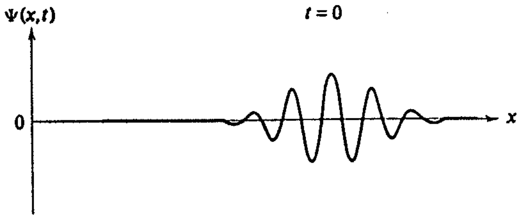


FIGURA 3-7. Uma onda de de Broglie para uma partícula.

O estudante deve lembrar, de seu estudo sobre o movimento de ondas clássicas, que para um grupo de ondas que se movem é necessário distinguir entre a velocidade g do grupo e a velocidade w, bem diferente, das oscilações individuais das ondas. Isto pode ser a solução do aparente paradoxo, mas é claro que devemos provar que g é igual à velocidade da partícula. Para isto, vamos deduzir uma relação entre g e as quantidades ν e λ que seja comparável à relação (3-8) entre w e essas duas quantidades.

Começaremos considerando o tipo mais simples de movimento ondulatório, uma onda senoidal de freqüência ν e comprimento de onda λ, que tem amplitude constante igual a um desde $-\infty$ até $+\infty$, e que se move com velocidade uniforme no sentido positivo do eixo x. Uma onda desse tipo pode ser representada matematicamente pela função

$$\Psi(x,t) = \text{sen}\, 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right) \tag{3-10a}$$

ou, em uma forma mais conveniente,

$$\Psi(x,t) = \text{sen}\, 2\pi(\kappa x - \nu t) \qquad \text{onde} \quad \kappa \equiv 1/\lambda \tag{3-10b}$$

* Utiliza-se também o termo pacote de onda. (N. do T.)

Que essa expressão representa a onda descrita acima pode ser visto das seguintes considerações:

1. Mantendo x fixo em um dado valor, vemos que a função oscila senoidalmente no tempo com freqüência ν e amplitude igual a um.

2. Mantendo t fixo, vemos que a função tem uma dependência senoidal em x, com comprimento de onda λ ou *número de onda* κ.

3. Os zeros da função, que correspondem aos nós da onda que ela representa, se encontram em posições x_n tais que

$$2\pi(\kappa x_n - \nu t) = \pi n \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

ou

$$x_n = \frac{n}{2\kappa} + \frac{\nu}{\kappa} t$$

Portanto estes nós, e de fato todos os pontos da onda, estão se movendo no sentido positivo do eixo x com velocidade

$$w = dx_n/dt$$

o que é igual a

$$w = \nu/\kappa$$

Observe que essa expressão é idêntica a (3-8), já que $\kappa = 1/\lambda$.

A seguir vamos discutir o caso no qual a amplitude das ondas é modulada de forma que tenhamos um grupo. Podemos obter matematicamente um grupo de ondas movendo-se no sentido positivo do eixo x, semelhante ao grupo de ondas de matéria mostrado na figura 3-7, com freqüências ν (e número de onda κ) infinitesimalmente diferentes. (Explicaremos em breve como isto pode ser feito.) As técnicas matemáticas se tornam um pouco complicadas, no entanto, e para nossos objetivos será suficiente considerar o que acontece quando somamos apenas duas dessas ondas. Portanto tomemos

$$\Psi(x,t) = \Psi_1(x,t) + \Psi_2(x,t) \tag{3-11}$$

onde

$$\Psi_1(x,t) = \text{sen } 2\pi[\kappa x - \nu t]$$

e

$$\Psi_2(x,t) = \text{sen } 2\pi[(\kappa + d\kappa)x - (\nu + d\nu)t]$$

Mas

$$\text{sen } A + \text{sen } B = 2 \cos [(A - B)/2] \text{ sen } [(A + B)/2]$$

Aplicando ao caso considerado, temos

$$\Psi(x,t) = 2 \cos 2\pi\left[\frac{d\kappa}{2}x - \frac{d\nu}{2}t\right] \text{sen } 2\pi\left[\frac{(2\kappa + d\kappa)}{2}x - \frac{(2\nu + d\nu)}{2}t\right]$$

Como $d\nu \ll 2\nu$ e $d\kappa \ll 2\kappa$,

$$\Psi(x,t) = 2 \cos 2\pi\left(\frac{d\kappa}{2}x - \frac{d\nu}{2}t\right) \text{sen } 2\pi(\kappa x - \nu t) \tag{3-12}$$

Um gráfico de $\Psi(x,t)$ como uma função de x para $t = 0$ é mostrado na figura 3-8. O segundo termo de $\Psi(x,t)$ é uma onda do mesmo tipo de (3-10b), porém modulada pelo primeiro termo, de forma que as oscilações de $\Psi(x,t)$ têm uma amplitude que varia periodicamente. Duas ondas de freqüências e números de onda ligeiramente diferentes interferem, ora de forma construtiva, ora de forma destrutiva, de maneira a produzir uma sucessão de grupos. Tanto esses grupos, quanto as ondas individuais neles contidas, estão se movendo no sentido positivo do eixo x. A velocidade w das ondas individuais pode ser calculada se considerarmos o segundo termo de $\Psi(x,t)$, e a velocidade g dos grupos pode ser calculada do primeiro termo. Procedendo da mesma forma que anteriormente obtemos outra vez

$$w = \frac{\nu}{\kappa} \tag{3-13a}$$

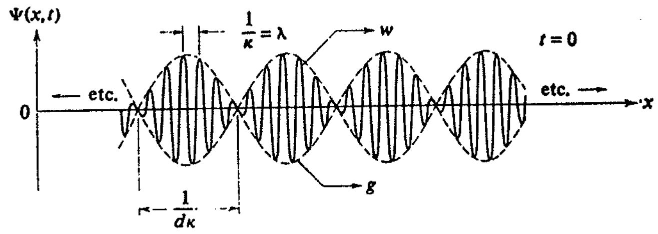


FIGURA 3-8. A soma de duas ondas senoidais de freqüências e números de onda ligeiramente diferentes.

e também o resultado novo

$$g = \frac{d\nu/2}{d\kappa/2} = \frac{d\nu}{d\kappa} \tag{3-13b}$$

Pode-se mostrar que para um número infinitamente grande de ondas que se combinam formando um grupo a *velocidade da fase* w e a *velocidade de grupo* g dependem de ν, κ e $d\nu/d\kappa$ exatamente da mesma forma que no caso simples que consideramos. As equações (3-13a) e (3-13b) têm validade geral.

Estamos enfim em condições de calcular a velocidade de grupo g do grupo de ondas de matéria associado com uma partícula em movimento. Das relações de Einstein e de de Broglie, temos

$$\nu = E/h \qquad \text{e} \qquad \kappa \equiv 1/\lambda = p/h$$

de forma que

$$d\nu = dE/h \quad \text{e} \quad d\kappa = dp/h$$

Portanto a velocidade de grupo é

$$g = d\nu/d\kappa = dE/dp$$

Fazendo

$$E = \frac{mv^2}{2} \text{ e } \quad p = mv$$

obtemos

$$\frac{dE}{dp} = \frac{mv\,dv}{m\,dv} = v$$

o que nos dá o resultado satisfatório

$$g = v$$

A velocidade do grupo de ondas de matéria é exatamente igual à velocidade da partícula cujo movimento ele governa, e o postulado de de Broglie tem coerência interna. Obtém-se a mesma conclusão quando são usadas expressões relativísticas para E e p no cálculo de dE/dp.

Vamos obter agora as relações de incerteza combinando as relações de de Broglie-Einstein, $p = h/\lambda$ e $E = h\nu$, com propriedades de grupos de ondas. Consideremos em primeiro lugar um caso limite simples. Seja λ o comprimento de onda de uma onda de de Broglie associada a uma partícula. Podemos caracterizar um comprimento de onda definido (monocromático) em termos de uma única onda senoidal que se estende sobre todos os valores de x, isto é, uma onda não modulada e infinitamente longa como

$$\Psi = A \operatorname{sen} 2\pi(\kappa x - \nu t)$$

ou

$$\Psi = A \cos 2\pi(\kappa x - \nu t)$$

Se o comprimento de onda tem o valor definido λ não há incerteza $\Delta\lambda$ e o momento $p = h/\lambda$ da partícula associada é também definido de forma que $\Delta p_x = 0$. Em uma onda desse tipo a amplitude tem valor constante A sempre; ela é a mesma para todos os valores de x. Portanto, a probabilidade de encontrar a partícula, que Born afirmou estar relacionada com a amplitude da onda, não está concentrada em uma região particular de x. Em outras palavras, a posição da partícula é completamente desconhecida. A partícula pode estar em qualquer parte, de forma que $\Delta x = \infty$. Analogamente, como $E = h\nu$ e como a freqüência é definida, temos $\Delta E = 0$. Mas para estarmos certos de que a amplitude da onda é perfeitamente constante no tempo devemos observá-la durante um intervalo de tempo infinito, de forma que $\Delta t = \infty$. Para esse caso simples, satisfazemos $\Delta p_x \Delta x \geqslant \hbar/2$ e $\Delta E \Delta t \geqslant \hbar/2$, nos limites $\Delta p_x = 0$, $\Delta x = \infty$, e $\Delta E = 0$, $\Delta t = \infty$.

Para que tenhamos uma onda cuja amplitude varie com x ou t, devemos superpor várias

ondas monocromáticas de diferentes comprimentos de onda ou freqüências. Para uma superposição de duas dessas ondas obtemos o fenômeno familiar de batimentos, como já vimos nessa se-

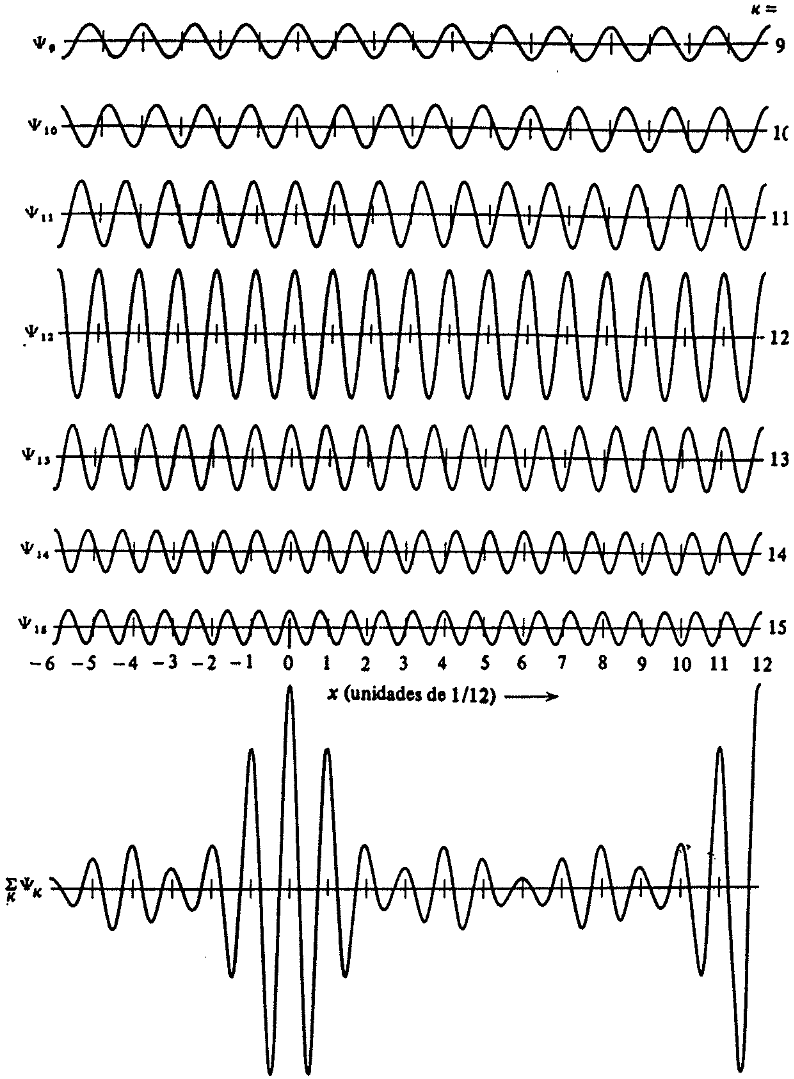


FIGURA 3-9. A superposição de sete ondas $\Psi_\kappa = A_\kappa \cos 2\pi(\kappa x - \nu t)$ com números de onda uniformemente espaçados desde $\kappa = 9$ até $\kappa = 15$ é mostrada para $t = 0$. Suas amplitudes A_κ têm o valor máximo $A_{12} = 1$ para a onda cujo κ está no centro dos valores tomados, e decrescem simetricamente para os valores 1/2, 1/3 e 1/4 à medida que κ tende aos valores extremos considerados. A soma $\Psi = \sum_\kappa \Psi_\kappa$ dessas ondas forma um grupo centrado em $x = 0$, além de grupos idênticos que se repetem periodicamente ao longo dos dois sentidos do eixo x. Com Δx definido como a distância entre o ponto onde a amplitude é máxima e o ponto onde ela cai à metade desse valor, e $\Delta\kappa$ definido pela faixa de valores assumidos pelos números de onda correspondente ao intervalo de amplitude definido anteriormente, temos $\Delta x \simeq 1/12$, $\Delta\kappa \simeq 1$, e $\Delta x \Delta\kappa \simeq 1/12$.

ção, com a amplitude sendo modulada de uma forma regular no espaço e no tempo. Se queremos construir uma onda com extensão finita no espaço (um único grupo com começo e fim bem definidos), então devemos superpor ondas senoidais com um espectro contínuo de comprimentos de onda dentro de uma região $\Delta\lambda$. A amplitude de tal grupo será zero fora de uma região de comprimento Δx.

Para visualizar melhor o procedimento, consideremos inicialmente um caso em que superpomos um número finito de ondas senoidais de comprimentos de onda λ, ou número de onda κ, ligeiramente diferentes. A figura 3-9 mostra sete ondas senoidais $\Psi_\kappa = A_\kappa \cos 2\pi(\kappa x - \nu t)$, em um instante $t = 0$. Seus números de onda $\kappa = 1/\lambda$ tomam valores inteiros de $\kappa = 9$ a $\kappa = 15$. A amplitude de cada uma delas é dada por A_κ, com $A_{12} = 1$, $A_{13} = A_{11} = 1/2$, $A_{14} = A_{10} = 1/3$, e $A_{15} = A_9 = 1/4$, como é mostrado na figura. Todas essas ondas estão em fase em $x = 0$, onde estão centradas (é por essa razão que usamos co-senos), mas vão ficando defasadas umas das outras à medida que nos afastamos desse ponto em qualquer sentido. Em conseqüência, sua soma $\Psi = \Psi_9 + \cdots + \Psi_{15}$ oscila com amplitude máxima em $x = 0$, e as oscilações diminuem à medida que aumentamos ou diminuímos x, pois as componentes vão ficando defasadas. A superposição contém então um grupo cuja extensão no espaço Δx tem um valor que, como podemos ver da figura, é ligeiramente maior que 1/12, se adotarmos a convenção usual e medirmos a distância do ponto de amplitude máxima ao ponto em que esta cai à metade do valor máximo. Com uma convenção análoga, a região de números de onda usados para compor o grupo, $\Delta\kappa$, tem comprimento 1. Observe que o valor aproximado do produto $\Delta x \Delta\kappa$ é 1/12. Na extremidade direita da figura está indicada a presença de um outro grupo, com a mesma forma do grupo central. Estes outros grupos são formados em intervalos uniformemente espaçados ao longo do eixo x. Eles ocorrem devido a que, com apenas um número finito de ondas componentes, existem pontos no eixo separados de $x = 0$ por uma distância que é exatamente igual a um número inteiro de comprimentos de onda de cada componente. Nesses pontos as componentes estão novamente em fase, e o grupo se repete. Se o número de componentes dentro de uma faixa fixa $\Delta\kappa$ é dobrado, a largura do grupo central não será muito alterada, mas as distâncias que o separam dos grupos secundários serão dobradas.

Se combinarmos um número infinito de ondas componentes, com número de onda infinitesimalmente diferente contido na mesma região de $\kappa = 9$ até $\kappa = 15$, obteremos um grupo central bastante semelhante ao mostrado na figura 3-9, mas os grupos secundários não estarão presentes. A razão é que nesse caso não existe nenhum valor de x que seja exatamente igual a um múltiplo inteiro de cada comprimento de onda para todas as componentes. Estas estão todas em fase em $x = 0$ e nas proximidades, e assim se combinam construtivamente para formar um grupo. Quando nos afastamos desse ponto, em qualquer sentido, as ondas componentes começam a ficar defasadas entre si, devido às diferenças entre seus comprimentos de onda. A partir de certa região, as fases das componentes tornam-se completamente aleatórias, de forma que a soma dessas componentes é nula. Além disso, as ondas jamais voltam a estar em fase. Portanto as componentes formam um grupo de extensão restrita Δx. Fica claro que quanto maior for a faixa de comprimentos de onda recíprocos $\Delta\kappa$ na qual as componentes são tomadas, menor será a extensão Δx do grupo, pois, se os comprimentos de onda cobrem uma faixa maior, as fases se tornarão aleatórias a distâncias menores. De fato, Δx é inversamente proporcional a $\Delta\kappa$. O valor exato da constante de proporcionalidade depende das amplitudes relativas das ondas componentes, do que também depende a forma exata do grupo.

A matemática usada para executar a idéia descrita acima envolve a chamada integral de Fourier, e é um pouco complicada, mas leva a resultados numéricos muito parecidos aos que obtivemos a partir da figura 3-9. Isto é,

$$\Delta x \Delta\kappa \geqslant 1/4\pi \qquad (3\text{-}14)$$

A melhor forma de se compor um grupo de extensão Δx (meia largura a um meio da amplitude máxima) a partir de componentes com número de onda cobrindo uma extensão $\Delta\kappa$ nos dá $\Delta x = 1/4\pi\Delta\kappa$, ou $\Delta x\Delta\kappa = 1/4\pi$. Em geral são obtidos valores maiores para esse produto.

Um grupo de ondas de extensão finita se propagando no espaço passa por um ponto de observação em um intervalo de tempo finito. Se Δt é a duração do pulso, ou do grupo de ondas, então este necessariamente deve ser composto por ondas senoidais cujas freqüências estão em uma região $\Delta\nu$, onde

$$\Delta t \Delta\nu \geqslant 1/4\pi \qquad (3\text{-}15)$$

Assim, a freqüência do grupo está espalhada por uma região de extensão $\Delta\nu$ se a sua duração é Δt, da mesma forma que seu número de onda tem uma incerteza $\Delta\kappa$ se sua largura é Δx. A equação (3-15) também pode ser obtida a partir de uma integral de Fourier. Ela e (3-14) são expressões diferentes da mesma propriedade; mas a relação tempo-freqüência, ou pelo menos alguma de suas implicações, podem ser mais familiares ao estudante, como nos mostra o exemplo seguinte.

EXEMPLO 3-4

O sinal de uma estação de televisão é constituído de pulsos de duração $\Delta t \sim 10^{-6}$ s. Explique por que não é factível a transmissão de televisão na faixa AM de radiodifusão.

O intervalo de freqüência presente no sinal é, de (3-15), $\Delta\nu \sim 1/10^{-6}$ s $= 10^6$ s^{-1} $= 10^6$ Hz. Portanto toda a faixa AM ($\nu \simeq 0{,}5 \times 10^6$ Hz a $\nu \simeq 1{,}5 \times 10^6$ Hz) acomodaria apenas um único "canal" de televisão. Haveria também sérias dificuldades na construção de emissores e receptores com uma faixa de sintonia tão grande (relativamente à freqüência). Nas freqüências usadas para transmissão de televisão ($\nu \approx 10^8$ Hz), muitos canais cabem em uma parte razoável do espectro, e as faixas de sintonia são relativamente pequenas comparadas à freqüência.

As equações (3-14) e (3-15) são *propriedades universais de todas as ondas*. Se as aplicarmos às ondas de matéria combinando-as com as relações de de Broglie-Einstein, imediatamente obtemos as relações de incerteza de Heisenberg. Isto é, se em

$$\Delta x \Delta\kappa = \Delta x \Delta(1/\lambda) \geqslant 1/4\pi$$

fazemos $p = h/\lambda$ ou $1/\lambda = p/h$, obtemos

$$\Delta x \Delta(p/h) = (1/h)\,\Delta x \Delta p \geqslant 1/4\pi$$

ou

$$\Delta p \Delta x \geqslant \hbar/2 \qquad (3\text{-}16)$$

E se em

$$\Delta t \Delta\nu \geqslant 1/4\pi$$

colocarmos $E = h\nu$ ou $\nu = E/h$, obtemos

$$\Delta t \Delta\,(E/h) = (1/h)\,\Delta t \Delta E \geqslant 1/4\pi$$

ou

$$\Delta E \Delta t \geqslant \hbar/2 \qquad (3\text{-}17)$$

Estes resultados estão de acordo com nosso enunciado inicial dessas relações em (3-5) e (3-6).

Em resumo, vimos que medidas físicas envolvem necessariamente uma interação entre o observador e o sistema observado. Matéria e radiação são os entes que temos disponíveis para tais medidas. As relações $p = h/\lambda$ e $E = h\nu$ se aplicam tanto à matéria quanto à radiação, sendo a expressão da dualidade onda-partícula. Quando combinamos essas relações com as propriedades comuns a todas as ondas, obtemos as relações de incerteza. Portanto, o princípio da incerteza é uma conseqüência necessária dessa dualidade, isto é, das relações de de Broglie-Einstein, e, por sua vez, o princípio da incerteza é a base para a afirmação de Heisenberg-Bohr de que a probabilidade é fundamental para a física quântica.

EXEMPLO 3-5

Um átomo pode emitir radiação em qualquer momento após ter sido excitado. Sabe-se que em um caso típico o átomo excitado tem uma vida média de aproximadamente 10^{-8} s. Isto é, durante esse período ele emite um fóton e volta ao estado inicial.

(a) Qual é a incerteza mínima $\Delta\nu$ na freqüência do fóton?

De (3-15), temos

$$\Delta\nu\Delta t \geqslant 1/4\pi$$

ou

$$\Delta\nu \geqslant 1/4\pi\Delta t$$

Com $\Delta t = 10^{-8}$ s, obtemos $\Delta\nu \geqslant 8 \times 10^6\ \text{s}^{-1}$.

(b) A maioria dos fótons emitidos por átomos de sódio estão em duas linhas espectrais em aproximadamente $\lambda = 5890$ A. Qual a largura relativa de cada linha?

Para $\lambda = 5890$ A, obtemos $\nu = c/\lambda = 3 \times 10^{10}\ \text{cm-s}^{-1}/5890 \times 10^{-8}\ \text{cm} = 5{,}1 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$. Portanto $\Delta\nu/\nu = 8 \times 10^6\ \text{s}^{-1}/5{,}1 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1} = 1{,}6 \times 10^{-8}$ ou cerca de duas partes em 100 milhões.

Esta é a chamada *largura natural* da linha espectral. Na prática a linha é muito mais larga, pois o efeito Doppler e a pressão, devidos aos movimentos e colisões dos átomos da fonte, também contribuem para o seu alargamento.

(c) Calcule a incerteza ΔE na energia do estado excitado do átomo.

A energia do estado excitado não pode ser medida precisamente, porque dispomos apenas de um tempo finito para fazer a medida. Isto é, o átomo não permanece em um estado excitado por um tempo indefinido, mas decai para seu estado de menor energia, emitindo um fóton no processo. A incerteza na energia do fóton é igual à incerteza na energia do estado excitado do átomo, de acordo com o princípio da conservação de energia. De (3-17), com Δt igual à vida-média do estado excitado, temos

$$\Delta E \geqslant \frac{h/4\pi}{\Delta t} = \frac{h}{4\pi\Delta t} = \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{j-s}}{4\pi \times 10^{-8}\ \text{s}}$$

$$= \frac{4{,}14 \times 10^{-15}\ \text{eV-s}}{4\pi \times 10^{-8}\ \text{s}} \simeq 3{,}3 \times 10^{-8}\ \text{eV}$$

Isto está de acordo, é claro, com o resultado que obteremos se multiplicarmos a incerteza na freqüência do fóton $\Delta\nu$, obtida na parte (a), por h, obtendo $\Delta E = h\Delta\nu$.

A incerteza na energia do estado excitado é normalmente chamada *largura* do estado.

(d) A partir dos resultados anteriores, determine, com uma precisão ΔE, a energia E do estado excitado de um átomo de sódio, relativa ao estado de menor energia, que emite um fóton cujo comprimento de onda está centrado em 5890 A.

Temos $\Delta\nu/\nu = h\Delta\nu/h\nu = \Delta E/E$. Portanto, $E = \Delta E/(\Delta\nu/\nu) = 3{,}3 \times 10^{-8}\ \text{eV}/1{,}6 \times 10^{-8} = 2{,}1$ eV, onde usamos os resultados dos cálculos efetuados nas partes (b) e (c). ▲

EXEMPLO 3-6

Faz-se uma medida da coordenada y de um elétron, o qual faz parte de um feixe paralelo que se move na direção x, introduzindo-se no feixe uma fenda estreita de largura Δy. Mostre que em conseqüência é introduzida uma incerteza Δp_y na componente y do momento do elétron tal que $\Delta p_y \Delta y \geqslant \hbar/2$, como é imposto pelo princípio da incerteza. Faça isso considerando a difração da onda associada ao elétron.

Ao passar através do sistema mostrado na figura 3-10, a onda será difratada pela fenda. O ângulo θ do primeiro mínimo da figura de difração esboçado em (3-10) é dado por sen $\theta = \lambda/\Delta y$. (Este é outro exemplo da relação geral $\theta \simeq \lambda/a$ entre o ângulo de difração, o comprimento de onda e a dimensão característica do aparelho de difração.) Como a propagação da onda governa o movimento da partícula associada, a figura de difração também dá as probabilidades relativas que o elétron tem de alcançar diferentes pontos da chapa fotográfica. Portanto o elétron que passa pela fenda será defletido para um ângulo qualquer entre $-\theta$ e $+\theta$. Embora seu momento na direção y fosse conhecido com grande precisão ($p_y = 0$) antes de passar pela fenda – pois muito pouco se sabia a respeito de sua posição y –, após passar por ela, onde foi feita uma medida de sua posição y, seu momento na direção y pode ter qualquer valor entre $-p_y$ e $+p_y$, com sen $\theta = p_y/p$. Assim o momento na direção y do elétron tornou-se impreciso pela medida da coordenada y devido à difração da onda do elétron. A incerteza é

$$\Delta p_y \simeq p_y = p\ \text{sen}\ \theta = p\lambda/\Delta y$$

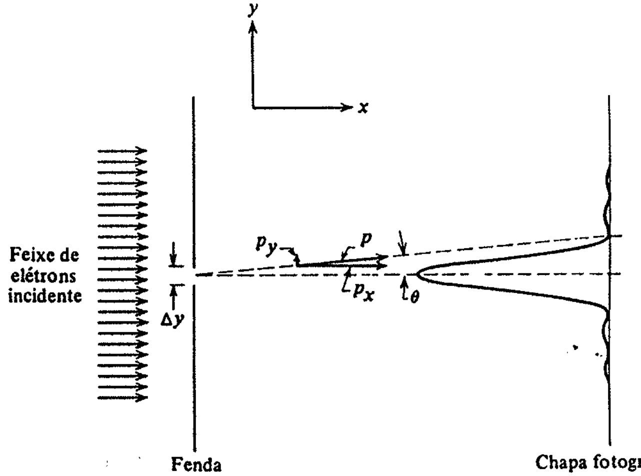


FIGURA 3-10. Medida da coordenada y de um elétron em um feixe paralelo largo, fazendo-o passar através de uma fenda. A intensidade da onda difratada é indicada usando-se a linha que representa a chapa fotográfica como eixo para o traçado da figura.

Usando a relação de de Broglie $p = h/\lambda$ para relacionar o momento da partícula com o comprimento de onda, obtemos

$$\Delta p_y = h/\Delta y$$

ou

$$\Delta p_y \Delta y = h$$

Nosso resultado está de acordo com o limite fixado pelo princípio da incerteza. A difração, que se refere a ondas, e o princípio da incerteza, que se refere a partículas, fornecem maneiras alternativas, porém equivalentes, de se tratar este e todos os problemas similares. ▲

Observe que no exemplo (3-6) consideramos que a onda difratada estava associada a um *único* elétron. A probabilidade de que o elétron atinja algum ponto da chapa fotográfica é determinada pela intensidade dessa onda. Se apenas um elétron atravessa o sistema, ele pode atingir qualquer ponto, exceto aqueles onde a intensidade da figura de difração é nula; e atingirá mais provavelmente os pontos próximos ao máximo principal. Se muitos elétrons atravessam a fenda, cada uma de suas ondas é difratada independentemente da mesma maneira, e seus pontos de chegada na chapa fotográfica se distribuem segundo o mesmo padrão. O fato do fenômeno de difração envolver interferência entre diferentes partes de uma onda pertencente a uma única partícula, e não interferência entre ondas pertencentes a diferentes partículas, foi mostrado experimentalmente pela primeira vez por G. I. Taylor, para o caso de fótons e ondas luminosas. Usando luz de intensidade tão baixa que se poderia afirmar que os fótons atravessavam o aparelho de difração um de cada vez, ele obteve, após uma exposição muito longa, uma figura de difração. Depois, aumentando a intensidade até os níveis normais, onde muitos fótons atravessam o aparelho ao mesmo tempo, ele obteve a mesma figura de difração. Mais tarde essencialmente a mesma experiência foi repetida com elétrons e outras partículas materiais.

3-5 ALGUMAS CONSEQÜÊNCIAS DO PRINCÍPIO DA INCERTEZA

O princípio da incerteza nos permite compreender como é possível que a radiação e a matéria tenham uma natureza dual (onda-partícula). Se tentarmos determinar experimentalmente se a radiação é onda ou partícula, por exemplo, veremos que uma experiência que force a radiação a revelar seu caráter ondulatório suprime fortemente seu caráter corpuscular. Se modificarmos a experiência de forma a acentuar o caráter corpuscular, o caráter ondulatório desaparece. Não podemos nunca juntar a interpretação corpuscular e a ondulatória na mesma situação experimental. A radiação, bem como a matéria, são como moedas, que podem apenas mostrar uma face ou a outra, mas não ambas simultaneamente. Esta é a essência do princípio da complementaridade de Bohr; as idéias de onda e partícula se complementam em vez de se contradizerem.

Consideremos a experiência de Young de interferência da luz que passa por duas fendas. No modelo ondulatório a onda original é dividida em duas ondas coerentes pelas fendas, e a superposição dessas ondas produz as franjas de interferência sobre a tela, que são tão características dos fenômenos ondulatórios. Suponhamos agora que a tela seja substituída por uma superfície fotoelétrica. Medidas dos pontos onde os fotoelétrons são emitidos fornecem uma figura correspondente à anterior, de forma que aspectos ondulatórios da radiação parecem estar presentes. Mas se as distribuições de energia e tempo dos fotoelétrons emitidos forem medidas, obteremos evidências que mostram que a radiação é constituída de fótons, de forma que os aspectos corpusculares parecerão estar presentes. Se imaginarmos que a radiação é constituída de fótons cujo movimento é governado pelas propriedades de propagação de uma certa onda associada (a onda de de Broglie), encontramos outro paradoxo aparente. Cada fóton deve passar ou por uma fenda ou por outra; e se isto deve acontecer, como pode seu movimento além das fendas ser influenciado pela interação de sua onda associada com uma fenda através da qual ele não passou?

A falsidade do paradoxo está na afirmação de que cada fóton deve passar ou através de uma ou através de outra fenda. Como podemos verdadeiramente determinar experimentalmente se o fóton detectado na tela passou através da fenda superior ou da fenda inferior? Para fazer isto teríamos que colocar um detector em cada fenda; mas o detector interage com o fóton na fenda e o tira da trajetória que ele seguiria. Podemos mostrar por meio do princípio da incerteza que um detector com resolução suficiente para determinar através de que fenda passou o fóton perturba tanto seu momento que a figura de interferência da fenda dupla é destruída. Em outras palavras, se provarmos que cada fóton passa por uma fenda ou pela outra, não mais obteremos a figura de interferência. Se desejamos observar essa figura, devemos evitar perturbar os fótons, e não tentar observá-los como partículas ao longo de suas trajetórias até a tela. Podemos observar o comportamento corpuscular ou o ondulatório da radiação; mas o princípio da incerteza nos impede de observá-los ao mesmo tempo, de forma que esse comportamento dual não é na verdade autocontraditório. O mesmo é válido para o comportamento onda-partícula da matéria.

O princípio da incerteza também torna claro que a mecânica dos sistemas quânticos deve necessariamente ser expressa em termos de probabilidades. Na mecânica clássica, se soubermos exatamente a posição e o momento de cada partícula em um sistema isolado num dado instante, podemos prever o comportamento exato das partículas do sistema em qualquer instante posterior. Na mecânica quântica, entretanto, o princípio da incerteza mostra que isto é impossível para sistemas que envolvem pequenas distâncias e momentos, pois é impossível saber, com a precisão necessária, as posições e os momentos instantâneos das partículas. Em conseqüência, poderemos apenas fazer previsões sobre o comportamento *provável* dessas partículas.

EXEMPLO 3-7

Considere uma partícula microscópica movendo-se livremente ao longo do eixo x. Suponha que no instante $t = 0$, a posição da partícula seja medida, e tenha uma incerteza Δx_0. Calcule a incerteza na posição da partícula para um tempo t posterior.

A incerteza no momento da partícula em $t = 0$ é pelo menos

$$\Delta p_x = \hbar/2\Delta x_0$$

Portanto, a velocidade da partícula nesse instante tem uma incerteza de pelo menos

$$\Delta v_x = \Delta p_x/m = \hbar/2m\Delta x_0$$

e a distância x percorrida pela partícula no intervalo de tempo t não pode ser conhecida com maior precisão que*

$$\Delta x = t\Delta v_x = \hbar t/2m\Delta x_0$$

Se por meio de uma medida em $t = 0$ localizamos a partícula dentro do intervalo Δx_0, então, em uma medida de sua posição em um tempo t, a partícula pode ser encontrada em qualquer ponto do intervalo cujo tamanho é no mínimo Δx.

Observe que Δx é inversamente proporcional a Δx_0, de forma que quanto *mais* cuidadosamente localizarmos a partícula no instante inicial, *menos* saberemos sobre sua posição final. Observe também que a incerteza Δx aumenta linearmente com o tempo t. Isto corresponde a um alargamento, à medida que o tempo passa, do grupo de ondas associadas ao movimento da partícula.

3-6 A FILOSOFIA DA TEORIA QUÂNTICA

Embora todos os físicos estejam de acordo que a teoria quântica funciona, no sentido que ela prevê resultados que estão em excelente concordância com a experiência, há uma crescente controvérsia em relação a seus fundamentos filosóficos. Niels Bohr foi o principal arquiteto da interpretação atual da mecânica quântica, conhecida como a *interpretação de Copenhagen*. Seu ponto de vista é apoiado pela imensa maioria dos físicos teóricos de hoje. Entretanto, uma considerável parcela de físicos, nem todos de acordo entre si, questiona a interpretação de Copenhagen. O principal crítico dessa interpretação foi Albert Einstein. Os debates entre Einstein e Bohr são uma parte fascinante da história da física. Bohr considerava haver enfrentado todos

* O leitor notará que, na verdade, a incerteza na posição da partícula no instante t será dada por Δx_0 mais o Δx calculado. (N. do T.)

os desafios inventados por Einstein através de experiências imaginárias destinadas a refutar o princípio da incerteza. Einstein finalmente reconheceu a consistência lógica da teoria e a sua coerência com os fatos experimentais, mas jamais se convenceu de que ela representasse a realidade física fundamental. "Deus não joga dados com o universo", disse ele, referindo-se ao abandono da causalidade estrita e de eventos individuais pela teoria quântica em favor de uma interpretação basicamente estatística.

Heisenberg enunciou o ponto de vista comumente aceito de forma sucinta: "Não supomos que a teoria quântica, ao contrário da teoria clássica, seja essencialmente uma teoria estatística, no sentido de que apenas conclusões estatísticas podem ser obtidas de dados exatos... Na formulação da lei causal, 'Se soubermos o presente exatamente, podemos prever o futuro', o que está errado não é a conclusão, mas sim a premissa. Nós *não podemos*, por uma questão de princípio, conhecer o presente em todos os seus detalhes".

Entre os críticos da existência de uma indeterminação fundamental na física, proposta por Bohr e Heisenberg, está Louis de Broglie. Numa introdução a um livro de David Bohm, um jovem colega de Einstein, cujas tentativas de uma nova teoria fizeram reviver o interesse no reexame de base filosófica da teoria quântica, de Broglie escreveu: "Podemos razoavelmente aceitar que a atitude adotada durante quase 30 anos pelos físicos quânticos teóricos é, pelo menos aparentemente, o equivalente exato das informações que as experiências sobre o mundo atômico nos deram. Ao nível agora atingido pela pesquisa em microfísica, é certo que os métodos de medida não nos permitem determinar simultaneamente todas as grandezas que seriam necessárias para obter a imagem de um corpúsculo clássico (isto pode ser deduzido a partir do princípio da incerteza de Heisenberg), e que as perturbações introduzidas pelas medidas, que são impossíveis de serem eliminadas, em geral nos impedem de prever precisamente os resultados que produzirão, e permitem apenas previsões estatísticas. A construção de fórmulas puramente probabilísticas que todos os teóricos usam hoje em dia foi portanto completamente justificada. Entretanto, a maioria deles, freqüentemente sob influência de idéias preconcebidas saídas da doutrina positivista, pensou que poderia ir em frente e afirmar que o caráter incompleto e incerto do conhecimento que as experiências atualmente nos dão a respeito do que realmente acontece na microfísica é o resultado de uma indeterminação real dos estados físicos e de sua evolução. Tal extrapolação não parece de forma alguma justificada. É possível que, no futuro, ao investigarmos em um nível mais profundo a realidade física, sejamos capazes de interpretar as leis probabilísticas da física quântica como sendo os resultados estatísticos do desenvolvimento de valores completamente determinados de variáveis que no presente estão escondidas de nós. Pode ser que os meios poderosos que estamos começando a usar para quebrar a estrutura do núcleo e para fazer com que novas partículas apareçam nos dêem um dia um conhecimento direto, que agora não dispomos. Tentar parar todas as tentativas de passar além do ponto de vista atual da física quântica poderia ser muito perigoso para o progresso da ciência, e, além disso, seria contrário às lições que podemos aprender da história da ciência. Esta nos ensina, com efeito, que o estado atual de nosso conhecimento é sempre provisório, e que deve haver, além do que já se conhece, imensas regiões novas a descobrir". (De *Causality and Chance in Modern Pshycs*, de David Bohm, © 1957 D. Bohm; reproduzido com a autorização de D. Van Nostrand Co.)

O estudante deveria observar aqui a aceitação da validade da mecânica quântica nos níveis atômico e nuclear. A busca de um nível mais profundo, onde a mecânica quântica pudesse ser superada, é motivada muito mais por objeções a seu indeterminismo filosófico do que por outras considerações. Segundo Einstein, "A crença em um mundo exterior independente do observador é a base de toda a ciência natural". A mecânica quântica, entretanto, encara as interações entre objeto e observador como a realidade fundamental. Ela usa a linguagem de processos e relações físicas em vez de qualidades e propriedades físicas. Ela rejeita, como sem sentido e sem utilidade, a noção de que por detrás do universo de nossa percepção está escondido um mundo objetivo governado pela causalidade; em vez disso, ela se restringe à descrição de relações entre percepções. Entretanto, muitos relutam em não atribuir propriedades objetivas às partículas elementares, por exemplo, e em, em vez disso, lidar com nosso conhecimento subjetivo a seu respeito; e isto motiva sua busca por uma nova teoria. De acordo com de Broglie, tal busca é do interesse da ciência. Se ela levará a alguma nova teoria que em algum domínio atualmente inexplorado contradiga a teoria quântica e também altere seus fundamentos filosóficos, ninguém sabe.

QUESTÕES

1. Por que a natureza ondulatória da matéria não nos é aparente em nossas observações diárias?

2. O comprimento de onda de de Broglie se aplica apenas a "partículas elementares", como um elétron ou um nêutron, ou se aplica também a sistemas materiais com estrutura interna? Dê exemplos.

3. Se, na fórmula de de Broglie, fizermos $m \rightarrow \infty$, obteremos os resultados clássicos para partículas macroscópicas?

4. O comprimento de onda de de Broglie pode ser menor do que uma dimensão linear da partícula? Pode ser maior? Há necessariamente alguma relação entre essas grandezas?

5. É a freqüência de uma onda de de Broglie dada por E/h? É a velocidade dada por $\lambda\nu$? É a velocidade igual a c? Explique.

6. Pode-se medir a freqüência ν das ondas de de Broglie? Se é possível, como?

7. Como pode ser usada a difração de elétrons para estudar as propriedades da superfície de um sólido?

8. Como se pode explicar os feixes refletidos regularmente em experiências de difração com elétrons e átomos?

9. A fórmula de Bragg deve ser alterada para elétrons para explicar a refração de ondas de elétrons na superfície cristalina?

10. As experiências de difração de elétrons dão informações sobre cristais diferentes das que são obtidas em experiências de difração de raios X? Em experiências de difração de nêutrons? Discuta.

11. Pode-se fazer estudos cristalográficos com prótons? E com nêutrons?

12. Discuta a analogia: a ótica física é para a ótica geométrica o que a mecânica quântica é para a mecânica clássica.

13. Um elétron é uma partícula? É uma onda? Explique.

14. O comprimento de onda de de Broglie associado a uma partícula depende do movimento do sistema de referência do observador? Qual é o efeito disso sobre a dualidade onda-partícula?

15. Dê exemplos de como o processo de medida perturba o sistema que está sendo medido.

16. Mostre a relação entre a natureza não controlável do recuo Compton na experiência do microscópio de Bohr de raios γ e o fato de que há quatro incógnitas e apenas três equações de conservação no efeito Compton.

17. O princípio da incerteza é às vezes enunciado em termos de grandezas angulares como $\Delta L_\varphi \Delta\varphi \geqslant \hbar/2$, onde ΔL_φ é a incerteza em uma componente do momento *angular* e $\Delta\varphi$ é a incerteza na correspondente posição *angular*. Em alguns sistemas quânticos, medidas do momento angular dão um valor definido (quantizado). Isto contradiz o princípio da incerteza escrito dessa forma?

18. Justifique através do princípio da incerteza de Heisenberg que a menor energia de um oscilador não pode ser nula.

19. Discuta semelhanças e diferenças entre uma onda de matéria e uma onda eletromagnética.

20. Explique qualitativamente os resultados obtidos no exemplo 3-7, de que a incerteza na posição de uma partícula aumenta quanto mais precisamente a localizarmos no instante inicial, e que a incerteza aumenta com o tempo.

21. O fato de que ocorre interferência entre várias partes da onda associada a uma *única* partícula (como na experiência de G. I. Taylor) simplifica ou complica a física quântica?

22. Jogos de azar contêm eventos que são dirigidos pela estatística. Esses jogos violam a determinação estrita dos eventos individuais? Violam a relação de causa e efeito?

23. Segundo a filosofia operacional, se não podemos prescrever uma operação exeqüível para determinação de uma grandeza física, devemos renunciar a essa grandeza, como não tendo realidade física. Quais são as vantagens e as desvantagens desse ponto de vista em sua opinião?

24. Bohm e de Broglie sugeriram que em um nível mais profundo do que a mecânica quântica deveriam existir variáveis ocultas que fossem estritamente determinadas. Faça uma analogia com a relação entre a mecânica estatística e as leis de movimento de Newton.

25. Na sua opinião, há uma realidade física objetiva independente de nossas impressões sensoriais subjetivas? Como foi respondida essa questão pelos adeptos da interpretação de Copenhagen? Pelos críticos da interpretação de Copenhagen?

26. Os nossos conceitos são limitados em princípio pelas nossas experiências diárias ou isto é apenas o nosso ponto de partida conceitual? Como se relaciona essa questão com uma resolução da dualidade onda-partícula?

PROBLEMAS

1. Um projétil de massa 40 g se move a 1000 m/s. (a) Qual é o comprimento de onda que podemos associar a ela? (b) Por que sua natureza ondulatória não se revela por meio de efeitos de difração?

2. O comprimento de onda da emissão espectral amarela do sódio é 5890 Å. Com que energia cinética um elétron teria o mesmo comprimento de onda de de Broglie?

3. Um elétron e um fóton têm cada um um comprimento de onda de 2,0 Å. Quais são (a) seus momentos? (b) suas energias totais? (c) Compare as energias cinéticas do elétron e do fóton.

4. Um nêutron térmico tem uma energia cinética $(3/2)kT$, onde T é a temperatura ambiente, 300 K. Estes nêutrons estão em equilíbrio térmico com o ambiente. (a) Qual é a energia em elétrons-volt de um nêutron térmico? (b) Qual é o comprimento de onda de de Broglie?

5. (a) Mostre que o comprimento de onda de de Broglie de uma partícula de carga e, massa de repouso m_0, se movendo com velocidades relativísticas é dada como uma função do potencial acelerador V como

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV}}\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)^{-1/2}$$

(b) Mostre que essa expressão está de acordo com $\lambda = h/p$ no limite não relativístico.

6. Determine em que energia, em elétrons-volt, a expressão não relativística para o comprimento de onda de de Broglie estará com um erro de 1% para (a) um elétron e (b) um nêutron. (Sugestão: veja o problema 5.)

7. O acelerador de elétrons de 50-GeV (isto é, 50 x 10^9 eV) da Universidade de Stanford fornece um feixe de elétrons com comprimentos de onda muito pequenos, adequados para investigação dos detalhes da estrutura nuclear por meio de experiências de espalhamento. Qual é esse comprimento de onda e como ele se compara com o tamanho de um núcleo médio? (Sugestão: nestas energias é mais simples usar a relação relativística extrema entre momento e energia $p = E/c$. Esta é a mesma relação usada para fótons, e é justificada quando a energia cinética de uma partícula é muito maior do que sua energia de repouso m_0c^2, como o é neste caso.)

8. Faça um gráfico do comprimento de onda de de Broglie em função da energia cinética para (a) elétrons e (b) fótons. Restrinja os valores de energia àqueles nos quais a mecânica clássica se aplica razoavelmente bem. Um critério conveniente é que a energia cinética seja de apenas aproximadamente, por exemplo, 5% da energia de repouso m_0c^2 para a partícula considerada.

9. Na experiência de Davisson e Germer, (a) mostre que os feixes difratados de terceira e segunda ordens, correspondentes ao primeiro máximo forte da figura 3-2 não podem ocorrer e (b) ache o ângulo no qual o feixe difratado de primeira ordem ocorreria se o potencial acelerador fosse mudado de 54 para 60 eV. (c) Qual é o pontencial acelerador necessário para que seja produzido um feixe difratado de segunda ordem em 50°?

10. Qual é o comprimento de onda de um átomo de hidrogênio que se move com uma velocidade correspondente à energia cinética média no equilíbrio térmico a 20°C?

11. O espaçamento planar principal em um cristal de cloreto de potássio é 3,14 Å. Compare o ângulo da reflexão de Bragg de primeira ordem, por esses planos, de elétrons com energia cinética 40 keV com o de fótons com energia 40 keV.

12. Elétrons incidentes sobre um cristal sofrem refração devido a um potencial atrativo de aproximadamente 15 V produzido pelo cristal (devido aos íons na rede cristalina). Se o ângulo de incidência de um feixe de elétrons é 45° e os elétrons têm uma energia incidente de 100 eV, qual é o ângulo de refração?

13. Qual seria a voltagem aceleradora dos elétrons em um microscópio eletrônico necessária para que obtenhamos a mesma resolução máxima que pode ser obtida em um "microscópio de raios γ" usando raios γ de 0,2 MeV?

14. A resolução máxima atingida por um microscópio é limitada apenas pelo comprimento de onda usado; isto é, o menor detalhe que pode ser distinguido é aproximadamente igual ao comprimento de onda. Suponhamos que queiramos "ver" o interior de um átomo. Supondo que o seu diâmetro é de 1,0 Å, isto significa que queremos ter uma resolução de cerca de 0,1 Å. (a) Se usamos um microscópio eletrônico, qual é a energia mínima necessária para os elétrons? (b) Se usamos um microscópio de fótons, qual é a energia necessária para os fótons? Em que região do espectro eletromagnético estão esses fótons? (c) Qual dos microscópios parece mais prático para esse objetivo? Explique.

15. Mostre que para uma partícula livre podemos escrever a relação de incerteza também na forma

$$\Delta\lambda\Delta x \geqslant \lambda^2/4\pi$$

onde Δx é a incerteza na posição da onda e $\Delta\lambda$ é a incerteza simultânea no comprimento de onda.

16. Se $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-7}$ para um fóton, qual é o valor simultâneo de Δx para (a) $\lambda = 5{,}00 \times 10^{-4}$ Å (raio γ)? (b) $\lambda = 5{,}00$ Å (raio X)? (c) $\lambda = 5000$ Å (luz)?

17. Em uma repetição da experiência de Thomson para medir e/m para o elétron, um feixe de elétrons de 10^4 eV é colimado ao passar através de uma fenda com largura de 0,50 mm. Por que o caráter de feixe dos elétrons emergentes não é destruído pela difração da onda eletrônica na fenda?

18. Um elétron de 1 MeV deixa um rastro em uma câmara de bolhas. O rastro é constituído por uma série de gotas de água, cada uma delas com cerca de 10^{-5} m de diâmetro. Mostre, a partir da razão entre a incerteza no momento transverso e o momento do elétron, que a trajetória do elétron não deve diferir apreciavelmente de uma linha reta.

19. Mostre que se a incerteza na posição de uma partícula for aproximadamente igual a seu comprimento de onda de de Broglie, então a incerteza em sua velocidade é aproximadamente igual à sua velocidade.

20. (a) Mostre que a menor incerteza possível na posição de um elétron cuja velocidade é dada por $\beta = v/c$ é

$$\Delta x_{\min} = \frac{h}{4\pi m_0 c}(1-\beta^2)^{1/2} = \frac{\lambda_C}{4\pi}\sqrt{1-\beta^2}$$

onde λ_C é o comprimento de onda Compton, h/m_0c. (b) Qual é o significado dessa equação para $\beta = 0$? e para $\beta = 1$?

21. Um microscópio usando fótons é utilizado para localizar um elétron em um átomo em uma região de dimensão linear de 0,2 Å. Qual é a incerteza na velocidade de um elétron localizado dessa forma?

22. (a) Considere um elétron em algum ponto dentro de um átomo de diâmetro 1 Å. Qual é a incerteza no momento do elétron? Isto é consistente com a energia de ligação de elétrons em átomos? (b) Imagine que um elétron esteja em algum ponto no interior de um núcleo de 10^{-12} cm. Qual é a incerteza no momento do elétron? Isto é consistente com a energia de ligação dos constituintes do núcleo? (c) Considere agora um nêutron, ou um próton, como estando dentro desse núcleo. Qual é a incerteza no momento do nêutron, ou do próton? Isto é consistente com a energia de ligação dos constituintes do núcleo?

23. A vida-média de um estado excitado de um núcleo é normalmente de cerca de 10^{-12} s. Qual é a incerteza na energia do fóton de raio γ emitido?

24. Use as expressões relativísticas para a energia total e para o momento para verificar que a velocidade de gurpo g de uma onda de matéria é igual à velocidade v da partícula associada.

25. A energia de um oscilador harmônico linear é $E = p_x^2/2m + Cx^2/2$. (a) Mostre, usando a relação de incerteza, que isto pode ser escrito como

$$E = \frac{h^2}{32\pi^2 m x^2} + \frac{Cx^2}{2}$$

(b) Mostre então que a energia mínima do oscilador é $h\nu/2$, onde

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{C}{m}}$$

é a freqüência de oscilações. (Sugestão: este resultado depende do produto $\Delta x\Delta p_x$ ter seu valor mínimo $\hbar/2$. Achе E em termos de Δx ou Δp_x como na parte (a), e então minimize

E em relação a Δx ou Δp_x na parte (b). Observe que classicamente a energia mínima seria zero.)

26. Um construtor de tubos de TV está tentando melhorar a resolução da imagem mantendo o custo baixo, por meio de um canhão de elétrons que produza um feixe que faça o menor ponto possível na face do tubo, usando apenas um catodo emissor de elétrons seguido por um sistema de duas aberturas bem espaçadas. (a) Mostre que há um diâmetro ótimo para a segunda abertura. (b) Usando valores razoáveis para os parâmetros dos tubos de TV, estime o tamanho do ponto que é o mínimo possível.

27. Um garoto no alto de uma escada de altura H está jogando bolas de gude de massa m em uma fenda existente no solo. Para atingi-la, ele utiliza um equipamento que tem a maior precisão possível. (a) Mostre que as bolas de gude vão deixar de atingir a fenda por uma distância em média da ordem de $(\hbar/m)^{1/2}\,(H/g)^{1/4}$, onde g é a aceleração da gravidade. (b) Usando valores razoáveis de H e m, calcule esta distância.

28. Mostre que para que sejamos capazes de determinar através de que fenda, em um sistema de duas fendas, um fóton vai passar sem destruir a figura de difração das duas fendas, a condição $\Delta y \Delta p_y \ll \hbar/2$ deve ser satisfeita. Como essa condição viola o princípio da incerteza, não podemos satisfazê-la.

4

O Modelo de Bohr para o Átomo

4

O Modelo de Bohr para o Átomo

4-1 O MODELO DE THOMSON

Por volta de 1910, acumularam-se inúmeras evidências experimentais de que os átomos contêm elétrons (por exemplo, o espalhamento de raios X por átomos, o efeito fotoelétrico, etc.). Estas experiências davam uma estimativa para Z, o número de elétrons em um átomo, como sendo aproximadamente igual a $A/2$, onde A é o peso atômico químico do átomo considerado. Como normalmente os átomos são neutros, eles devem também conter uma carga positiva igual em módulo à carga negativa de seus elétrons. Portanto um átomo neutro tem uma carga negativa $-Ze$, onde $-e$ é a carga do elétron, e também uma carga positiva de mesmo valor em módulo. O fato de que a massa do elétron é muito pequena se comparada com a de qualquer átomo, mesmo com a do mais leve, implica que a maior parte da massa do átomo deve estar associado à carga positiva.

Estas considerações levaram naturalmente ao problema de como seria a distribuição de cargas positivas e negativas dentro do átomo. J. J. Thomson propôs uma tentativa de descrição, ou *modelo*, de um átomo, segundo o qual os elétrons carregados negativamente estariam localizados no interior de uma distribuição contínua de carga positiva. Supôs-se que a forma da distribuição de carga positiva fosse esférica, com um raio da ordem de grandeza conhecida do raio de um átomo, 10^{-10} m. (Este valor pode ser obtido a partir da densidade de um sólido típico, de seu peso atômico e do número de Avogadro.) Devido à repulsão mútua, os elétrons estariam uniformemente distribuídos na esfera de carga positiva. A figura 4-1 ilustra esse modelo, de "pudim de passas"*, para o átomo. Em um átomo que esteja em seu estado de menor energia possível, os elétrons estariam fixos em suas posições de equilíbrio. Em átomos excitados (por exemplo, átomos em um material a alta temperatura), os elétrons vibrariam em torno de suas posições de equilíbrio. Como a teoria do eletromagnetismo prevê que um corpo carregado acelerado, como um elétron vibrando, emite radiação eletromagnética, era possível entender qualitativamente a emissão de radiação por átomos excitados com base no modelo de Thomson. No entanto, faltava concordância quantitativa com os espectros observados experimentalmente.

* Um exame da figura 4-1 servirá para justificar o termo. A expressão original inglesa *plum pudding*, entretanto, significa "pudim de ameixas". (N. do T.)

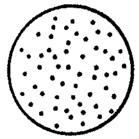


FIGURA 4-1. O modelo atômico de Thomson – uma esfera de carga positiva entremeada com elétrons.

EXEMPLO 4-1

(a) Suponha a existência de um elétron de carga $-e$ dentro de uma região esférica com densidade de carga positiva uniforme ρ (um modelo do átomo de hidrogênio segundo Thomson). Mostre que seu movimento, se ele tem energia cinética, pode ser de oscilações harmônicas simples em torno do centro da esfera.

Suponhamos que o elétron esteja a uma distância a do centro, com a menor do que o raio da esfera. Da lei de Gauss, sabemos que podemos calcular a força que atua sobre o elétron usando a lei de Coulomb

$$F = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{4}{3}\pi a^3 \rho\right)\frac{e}{a^2} = -\frac{\rho e a}{3\epsilon_0}$$

onde $(4/3)\pi a^3 \rho$ é a carga positiva total em uma esfera de raio a. Portanto podemos escrever $F = -ka$, onde a constante $k = \rho e/3\epsilon_0$. Se o elétron inicialmente em repouso em a é deixado livre, sem velocidade inicial, essa força vai produzir movimento harmônico simples ao longo de um diâmetro da esfera, pois ela está sempre dirigida para o centro e têm módulo proporcional à distância ao centro.

(b) Suponhamos que a carga positiva total tenha um valor igual em módulo à carga de um elétron (de forma que a carga total do átomo seja zero), e suponhamos que esteja distribuída sobre uma esfera de raio $r' = 1{,}0 \times 10^{-10}$ m. Ache a constante da força k e a freqüência do movimento do elétron.

Temos

$$\rho = \frac{e}{\frac{4}{3}\pi r'^3}$$

de modo que

$$k = \frac{\rho e}{3\epsilon_0} = \frac{e}{\frac{4}{3}\pi r'^3}\,\frac{e}{3\epsilon_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r'^3}$$

$$= \frac{9{,}0 \times 10^9 \text{ N-m}^2/\text{C}^2 \times (1{,}6 \times 10^{-19}\text{ C})^2}{(1{,}0 \times 10^{-10}\text{ m})^3} = 2{,}3 \times 10^2 \text{ N/m}$$

A freqüência do movimento harmônico simples é então

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2{,}3 \times 10^2\text{ N/m}}{9{,}11 \times 10^{-31}\text{ kg}}} = 2{,}5 \times 10^{15}\text{ s}^{-1}$$

Como (em analogia com a radiação emitida por elétrons oscilando em uma antena) a radiação emitida pelo átomo terá esta mesma freqüência, ela corresponderá a um comprimento de onda

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3{,}0 \times 10^8\text{ m/s}}{2{,}5 \times 10^{15}/\text{s}} = 1{,}2 \times 10^{-7}\text{ m} = 1200\text{ Å}$$

que está na região do ultravioleta longínquo do espectro eletromagnético. É fácil mostrar que um elétron que

se move em uma órbita circular estável de qualquer raio dentro do átomo de Thomson gira com essa mesma freqüência, e portanto irradia com essa freqüência também.

Evidentemente, se supusermos um raio diferente para a esfera de carga positiva, teríamos uma freqüência diferente. Mas o fato de um átomo de hidrogênio, segundo Thomson, ter apenas uma freqüência de emissão característica é conflitante com o grande número de freqüências diferentes observadas no espectro do hidrogênio. ▲

A demonstração conclusiva da inadequação do modelo de Thomson foi obtida em 1911 por Ernest Rutherford, um ex-aluno de Thomson, a partir da análise de experiências sobre o espalhamento de partículas α por átomos. A análise de Rutherford mostrou que, em vez de estar espalhada por todo o átomo, a carga positiva está concentrada em uma região muito pequena, ou *núcleo*, no centro do átomo. Este foi um dos mais importantes progressos da física atômica e foi a base da física nuclear.

Rutherford já tinha recebido o Prêmio Nobel em 1908 por suas "investigações a respeito do decaimento de elementos e... à química de substâncias radioativas". Ele era um físico talentoso e diligente, com enorme motivação e autoconfiança. Em uma carta escrita mais tarde, o então Lord Rutherford dizia: "Eu estive lendo alguns dos meus primeiros artigos e quando terminei disse a mim mesmo 'Rutherford, meu rapaz, você foi um sujeito esperto como o diabo'". Embora satisfeito por ter recebido um Prêmio Nobel, ele não estava contente com o fato de ter sido um prêmio em química, em vez de em física. (Qualquer pesquisa sobre os elementos era na época considerada química.) Em seu discurso, ao aceitar o prêmio, ele disse que tinha observado muitas transformações em seu trabalho em radioatividade, mas nunca uma tão rápida quanto a sua, de físico para químico.

Rutherford já sabia que as partículas α eram átomos de hélio duplamente ionizados (isto é, átomos de He com dois elétrons retirados), emitidos espontaneamente por vários materiais radioativos com grande velocidade. Na figura 4-2 mostramos um arranjo típico que ele e seus colaboradores utilizaram para estudar o espalhamento de partículas α ao atravessar folhas delgadas de várias substâncias. A fonte radioativa emite partículas α que são colimadas por um par de diafragmas, formando um feixe paralelo estreito. O feixe incide sobre uma folha de uma substância, normalmente um metal. A folha é tão fina que as partículas a atravessam completamente com apenas uma pequena diminuição em sua velocidade. Ao atravessar a folha, entretanto, cada partícula α sofre muitas deflexões, devido à fôrça coulombiana entre sua carga e as cargas positivas e negativas dos átomos da folha. Como a deflexão da partícula α ao atravessar um único átomo depende dos detalhes de sua trajetória através do átomo, a deflexão total ao atravessar toda a folha será diferente para diferentes partículas α do feixe. Em conseqüência disso, o feixe emerge da folha não como um feixe paralelo, mas como um feixe divergente. Uma medida quantitativa dessa divergência é feita ao se medir o número de partículas α espalhadas em cada

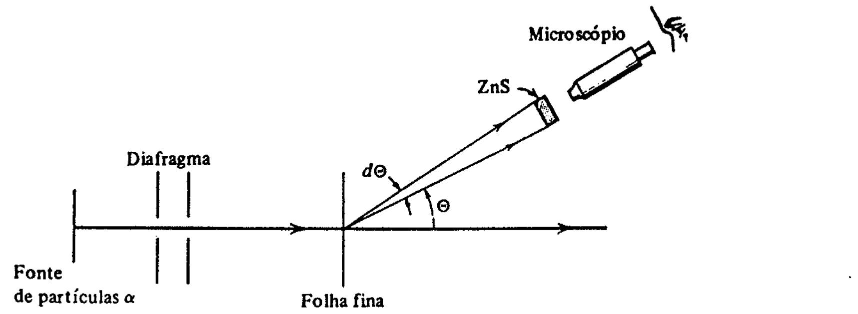


FIGURA 4-2. Arranjo de uma experiência de espalhamento de partículas α. Faz-se vácuo na região que as partículas α atravessam.

região angular de Θ a $\Theta + d\Theta$. O detector de partículas α consiste de uma camada do composto cristalino ZnS e de um microscópio. O cristal ZnS tem a propriedade útil de produzir uma pequena cintilação quando atingido por uma partícula α. Se observada com um microscópio, pode-se distinguir a cintilação devida a *uma única* partícula α. Na experiência um observador conta o número de cintilações produzidas por unidade de tempo em função da posição angular do detector.

Seja $\mathcal{N}$ o número de átomos que causam deflexão em uma partícula α quando ela passa através da folha. Se θ representa o ângulo de deflexão ao passar por um átomo, como é visto na figura 4-3, e Θ é a deflexão total ao atravessar todos os átomos em sua trajetória através da folha, a teoria estatística nos mostra que

$$(\overline{\Theta^2})^{1/2} = \sqrt{\mathcal{N}}\,(\overline{\theta^2})^{1/2} \tag{4-1}$$

Neste caso, $(\overline{\Theta^2})^{1/2}$ é a média quadrática dos ângulos de deflexão, ou espalhamento, e $(\overline{\theta^2})^{1/2}$ é a média quadrática dos ângulos de espalhamento em uma deflexão por um único átomo. O fator $\sqrt{\mathcal{N}}$ aparece do fato da deflexão ser aleatória; se todas as deflexões fossem na mesma direção, obteríamos evidentemente $\mathcal{N}$ em vez de $\sqrt{\mathcal{N}}$. De forma mais geral, a teoria estatística dá, para a distribuição angular das partículas α espalhadas,

$$N(\Theta)\,d\Theta = \frac{2I\Theta}{\overline{\Theta^2}}\, e^{-\Theta^2/\overline{\Theta^2}}\, d\Theta \tag{4-2}$$

onde $N(\Theta)\,d\Theta$ é o número de partículas α espalhadas na região angular entre Θ e $\Theta + d\Theta$, e I é o número de partículas α que atravessam a folha.

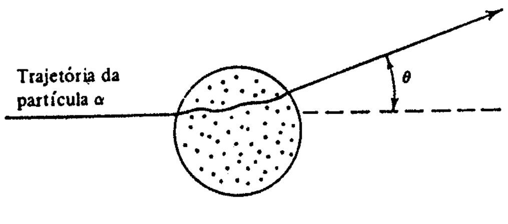


FIGURA 4-3. Uma partícula α atravessando um átomo segundo o modelo de Thomson. O ângulo θ especifica a deflexão da partícula α.

Devido ao fato de terem os elétrons uma massa muito pequena se comparada com a da partícula α, eles podem em qualquer caso produzir apenas pequenas deflexões nas partículas α; e devido a que a carga positiva está distribuída sobre todo o volume do átomo de Thomson de raio $r' \simeq 10^{-10}$ m, ela não pode causar uma repulsão coulombiana intensa o suficiente para produzir grande deflexão na partícula α. E realmente, utilizando o modelo de Thomson, obtemos que a deflexão causada por um átomo é de $\theta \lesssim 10^{-4}$ rad. Este resultado, junto com (4-1) e (4-2), inclui todas as previsões para o espalhamento de partículas α que são obtidas a partir do modelo atômico de Thomson. Rutherford e seu grupo testaram essas previsões.

EXEMPLO 4-2

(a) Em uma experiência típica (Geiger e Marsden, 1909), partículas α foram espalhadas por uma folha de ouro de espessura 10^{-6} m. O ângulo de espalhamento médio encontrado foi $(\overline{\Theta^2})^{1/2} \simeq 1° \simeq 2 \times 10^{-2}$ rad. Calcule $(\overline{\theta^2})^{1/2}$.

O número de átomos atravessados por uma partícula α é aproximadamente igual à espessura da folha dividida pelo diâmetro do átomo. Então

$$\mathcal{N} \simeq 10^{-6}\text{ m}/10^{-10}\text{ m} = 10^4$$

O ângulo de deflexão médio ao atravessar um único átomo é então, de (4-1),

$$(\overline{\theta^2})^{1/2} = \frac{(\overline{\Theta^2})^{1/2}}{\sqrt{\mathcal{N}}} \simeq \frac{2 \times 10^{-2}}{10^2} \simeq 2 \times 10^{-4}\text{ rad}$$

o que não é conflitante com a estimativa do átomo de Thomson, $\theta \lesssim 10^{-4}$ rad.

(b) Mais de 99% das partículas α foram espalhadas em ângulos menores que 3°. As medidas, usando 1° para $(\overline{\Theta^2})^{1/2}$, estavam de acordo com (4-2) para $N(\Theta)\,d\Theta$ para ângulos Θ nessa região; mas a distribuição angular do pequeno número de partículas espalhadas em ângulos maiores estava em flagrante desacordo com (4-2). Foi encontrado, por exemplo, que a fração das partículas α espalhadas em ângulos maiores que 90°, $N(\Theta > 90°)/I$, era aproximadamente 10^{-4}. O que é previsto por (4-2)?

Temos

$$\frac{N(\Theta > 90°)}{I} = \frac{\int_{90°}^{180°} N(\Theta)\,d\Theta}{I} = e^{-(90)^2} = 10^{-3500}$$

um resultado espantosamente diferente do valor experimental 10^{-4}.

Em geral, observou-se que o número de partículas α espalhadas em ângulos maiores que alguns graus era *muito* maior do que o número previsto. ▲

A existência de uma probabilidade pequena, porém não nula, para o espalhamento em grandes ângulos não poderia absolutamente ser explicada em termos do modelo atômico de Thomson, que basicamente previa espalhamento em um ângulo *pequeno* por *muitos átomos*. Para cientistas acostumados a pensar em termos desse modelo, foi uma grande surpresa o fato de que algumas partículas α fossem espalhadas por ângulos muito grandes, até de 180°. Nas palavras de Rutherford, "Foi praticamente o acontecimento mais inacreditável que aconteceu em minha vida. Era tão inacreditável como se você atirasse um obus de 15 polegadas sobre um pedaço de papel de seda e ele voltasse e o atingisse".

Experiências utilizando folhas de várias espessuras mostraram que o número de grandes ângulos de espalhamento era proporcional a $\mathcal{N}$, o número de átomos atravessados pela partícula α. Esta é exatamente a dependência em $\mathcal{N}$ que surgiria se houvesse uma pequena probabilidade de que uma partícula α fosse espalhada por um ângulo *grande* ao atravessar um *único* átomo. Isto não pode ocorrer para o modelo atômico de Thomson, e fez com que Rutherford em 1911 propusesse um novo modelo.

4-2 O MODELO DE RUTHERFORD

No modelo de Rutherford para a estrutura do átomo, todas as cargas positivas desse átomo, e conseqüentemente toda sua massa, são supostas concentradas em uma pequena região no centro chamada *núcleo*. Se suas dimensões forem suficientemente pequenas, uma partícula α que passe bem perto deste núcleo poderá ser espalhada, devido a uma forte repulsão coulombiana, em um grande ângulo ao atravessar um *único* átomo. Se, em vez de usarmos $r' = 10^{-10}$ m para o raio da distribuição de cargas positivas do átomo de Thomson, o que dá um ângulo de deflexão máxima $\theta \simeq 10^{-4}$ rad, tentarmos saber qual deveria ser o raio r' de um núcleo para obtermos $\theta \simeq 1$ rad, por exemplo, encontraríamos $r' = 10^{-14}$ m. Isto, como veremos, será uma boa estimativa do raio do núcleo atômico.

Rutherford fez um cálculo detalhado da distribuição angular que seria esperada para o es-

palhamento de partículas α por átomos do tipo por ele proposto em seu modelo. O cálculo estava relacionado apenas com espalhamento em ângulos maiores do que alguns graus. Portanto, o espalhamento devido aos elétrons atômicos pode ser ignorado. O espalhamento é então devido à força repulsiva coulombiana que age entre a partícula α carregada positivamente e o núcleo, carregado positivamente. Além disso, o cálculo considerou apenas o espalhamento por átomos pesados, para que pudesse ser utilizada a hipótese de que a massa do núcleo é tão grande comparada à da partícula α que o núcleo não recua apreciavelmente (permanece fixo no espaço) durante o processo de espalhamento. Também foi suposto que a partícula α não penetraria realmente na região nuclear, de forma que a partícula e o núcleo (ambos supostos esféricos) interagissem como cargas pontuais, pelo menos no que se refere à força coulombiana. Veremos mais tarde que essas hipóteses são válidas, exceto para o espalhamento de partículas α por núcleos mais leves, em cujo caso devemos fazer a correção para a massa finita do núcleo. O cálculo, finalmente, usa a mecânica não relativística, já que $v/c \simeq 1/20$.

A figura 4-4 ilustra o espalhamento de uma partícula α, de carga $+ze$ e massa M, ao passar perto de um núcleo de carga $+Ze$. O núcleo está fixo na origem do sistema de coordenadas. Quando a partícula está muito afastada do núcleo, a força coulombiana sobre ela é desprezível,

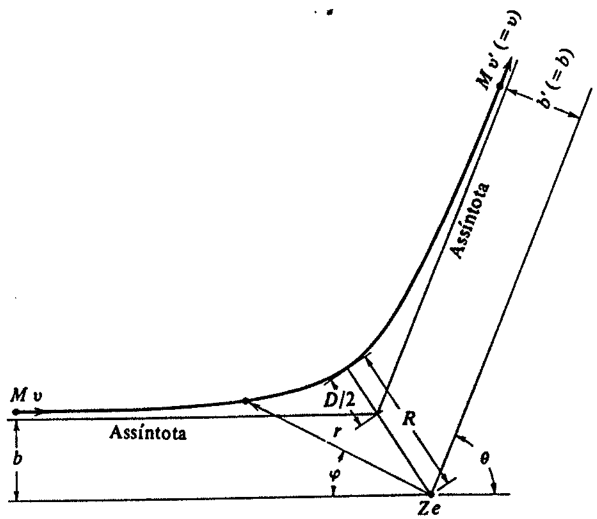


FIGURA 4-4. A trajetória hiperbólica de Rutherford, mostrando as coordenadas polares r, φ e os parâmetros b, D. Estes dois parâmetros determinam completamente a trajetória, em particular o ângulo de espalhamento θ e a distância de maior aproximação R. A carga nuclear pontual Ze está sobre um foco do ramo da hipérbole.

de forma que a partícula se aproxima do núcleo segundo uma linha reta com velocidade constante v. Depois do espalhamento, a partícula vai se afastar novamente segundo uma linha reta, com velocidade constante v'. A posição da partícula em relação ao núcleo é especificada pela coordenada radial r e o ângulo polar φ, sendo o último medido a partir de um eixo paralelo à linha da trajetória inicial. A distância perpendicular desse eixo à linha do movimento inicial é chamada *parâmetro de impacto* b. O ângulo de espalhamento θ é o ângulo entre o eixo e uma linha passando pela origem e paralela à linha do movimento final; a distância perpendicular entre essas duas linhas é b'.

EXEMPLO 4-3

Mostre que $v' = v$ e $b' = b$.

A força que atua sobre a partícula, uma força coulombiana, está sempre dirigida radialmente. Logo o momento angular da partícula em torno da origem tem um valor constante, L. Ou seja, o momento angular inicial é igual ao momento angular final,

$$Mvb = Mv'b' = L$$

É claro que a energia cinética da partícula não permanece constante durante o espalhamento, mas a energia cinética inicial deve ser igual à energia cinética final, já que se supõe que o núcleo permanece estacionário. Portanto

$$\frac{1}{2}Mv^2 = \frac{1}{2}Mv'^2$$

Então $v = v'$ e, da equação anterior, $b = b'$, como foi indicado na figura 4-4. ▲

A partir de um cálculo direto da mecânica clássica, usando a força coulombiana repulsiva $(1/4\pi\epsilon_0)(zZe^2/r^2)$, podemos obter a seguinte equação para a trajetória da partícula α (veja a dedução no Apêndice D):

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{b}\,\text{sen}\,\varphi + \frac{D}{2b^2}(\cos\varphi - 1) \tag{4-3}$$

que é a equação de uma hipérbole em coordenadas polares. Nessa expressão D é uma constante, definida por

$$D \equiv \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{zZe^2}{Mv^2/2} \tag{4-4}$$

D é um parâmetro conveniente, igual à *distância de maior aproximação* ao núcleo em uma colisão *frontal* ($b = 0$), já que D é a distância para a qual a energia potencial $(1/4\pi\epsilon_0)(zZe^2/D)$ é igual à energia cinética inicial $Mv^2/2$ (o que pode ser visto igualando-se as duas expressões e tirando-se o valor de D). Nesse ponto a partícula pararia e a partir daí mudaria a direção de seu movimento. O ângulo de espalhamento θ é obtido a partir de (4-3), achando o valor de φ para $r \to \infty$, e usando $\theta = \pi - \varphi$. Dessa forma, encontramos:

$$\text{cotg}\frac{\theta}{2} = \frac{2b}{D} \tag{4-5}$$

EXEMPLO 4-4

Calcule R, a distância de maior aproximação da partícula ao centro do núcleo (a origem na figura 4-4).

A coordenada radial r será igual a R quando o ângulo polar for $\varphi = (\pi - \theta)/2$. Substituindo esse ângulo em (4-3), obtemos

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{b}\,\text{sen}\left(\frac{\pi - \theta}{2}\right) + \frac{D}{2b^2}\left[\cos\left(\frac{\pi - \theta}{2}\right) - 1\right]$$

De (4-5) podemos fazer

$$b = \frac{D}{2}\,\text{cotg}\frac{\theta}{2} = \frac{D}{2}\,\text{tg}\left(\frac{\pi - \theta}{2}\right)$$

e, após algumas manipulações, obtemos

$$R = \frac{D}{2}\left[1 + \frac{1}{\cos\left(\dfrac{\pi - \theta}{2}\right)}\right]$$

ou

$$R = \frac{D}{2}\left[1 + \frac{1}{\operatorname{sen}(\theta/2)}\right] \qquad (4\text{-}6)$$

Este resultado pode ser verificado fisicamente. Observe que quando $\theta \to \pi$, o que corresponde a $b = 0$ ou a uma colisão frontal, $R \to D$, a distância de maior aproximação. Também quando $\theta \to 0$, o que corresponde a não haver deflexão alguma, tanto b quanto R tendem a infinito, como seria esperado. ▲

De (4-5) vemos que, no espalhamento de uma partícula α por um único núcleo, se o parâmetro de impacto estiver entre b e $b + db$, então o ângulo de espalhamento está entre θ e $\theta + d\theta$, onde a relação entre b e θ está dada pela equação. Isto está ilustrado na figura 4-5. Portanto o problema de calcular o número $N(\Theta)\,d\Theta$ de partículas α espalhadas entre Θ e $\Theta + d\Theta$ ao atravessar toda a folha é equivalente ao problema de calcular o número das que incidem, com parâmetro de impacto entre b e $b + db$, sobre o núcleo na folha. Como mostramos no próximo exemplo, o resultado é

$$N(\Theta)\,d\Theta = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{zZe^2}{2Mv^2}\right)^2 \frac{I\rho t 2\pi \operatorname{sen}\Theta\, d\Theta}{\operatorname{sen}^4(\Theta/2)} \qquad (4\text{-}7)$$

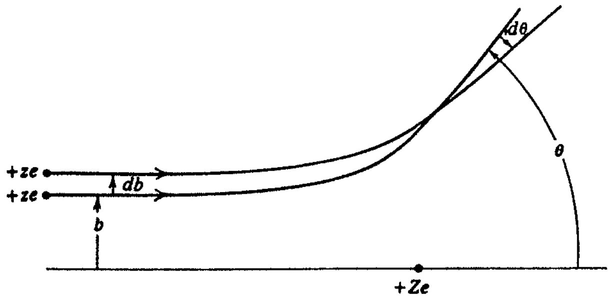


FIGURA 4-5. A relação entre o parâmetro de impacto b e o ângulo de espalhamento θ. Quando b cresce (maior afastamento do núcleo), o ângulo θ decresce (menor ângulo de espalhamento). As partículas α com parâmetros de impacto entre b e $b + db$ são espalhadas em ângulos entre θ e $\theta + d\theta$.

onde I é o número de partículas α incidentes sobre a folha de espessura t cm contendo ρ núcleos por centímetro cúbico.

EXEMPLO 4-5

Verifique (4-7).

Considere um pedaço de folha com seção reta de área de 1 cm², como mostrado na figura 4-6. Um anel, de raio interno b e externo $b + db$, é traçado em torno de um eixo incidente passando por cada núcleo, sendo a área de cada anel $2\pi b db$. O número desses anéis neste pedaço da folha é ρt. A probabilidade de que uma partícula α passe através de um desses anéis, $P(b)\,db$, é igual à área total ocupada por esses anéis dividida pela área total do pedaço da folha. Supomos que a folha seja suficientemente fina para que possamos ignorar

superposição de anéis de núcleos diferentes. O processo envolve um *único espalhamento*, e a probabilidade de que haja espalhamento considerável por mais de um núcleo é muito pequena. Logo

$$P(b)\,db = \rho t 2\pi b\, db$$

mas $b = (D/2)\cot g(\theta/2)$, de forma que

$$db = -\frac{D}{2}\frac{d\theta/2}{\operatorname{sen}^2(\theta/2)}$$

e

$$b\,db = -\frac{D^2}{8}\frac{\cos(\theta/2)\,d\theta}{\operatorname{sen}^3(\theta/2)} = -\frac{D^2}{16}\frac{\operatorname{sen}\theta\, d\theta}{\operatorname{sen}^4(\theta/2)}$$

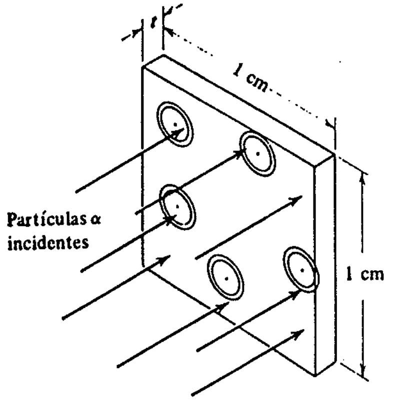


FIGURA 4-6. Um feixe de partículas α incidente sobre uma folha de 1 cm² de área e t cm de espessura. Os anéis, que são apenas construções geométricas e não algo físico, são centrados sobre os núcleos. Na realidade há muito mais núcleos do que os mostrados, e eles são muito menores do que é mostrado.

Portanto

$$P(b)\,db = -\frac{\pi}{8}\rho t D^2 \operatorname{sen}\theta \frac{d\theta}{\operatorname{sen}^4(\theta/2)}$$

Mas $-P(b)\,db$ é igual à probabilidade de que as partículas sejam espalhadas entre os ângulos θ e $\theta + d\theta$. O sinal de menos aparece do fato de que uma diminuição em b, isto é, $-db$, corresponde a um acréscimo em θ, isto é, $+d\theta$. Usando nossa notação anterior, sendo Θ o ângulo de espalhamento pela folha inteira, isto dá

$$\frac{N(\Theta)\,d\Theta}{I} = -P(b)\,db = \frac{\pi}{8}\rho t D^2 \frac{\operatorname{sen}\Theta\, d\Theta}{\operatorname{sen}^4(\Theta/2)}$$

Finalmente, fazendo $D = (1/4\pi\epsilon_0)zZe^2/(Mv^2/2)$, obtemos (4-7). ▲

Se compararmos o resultado obtido a partir do átomo de Rutherford, (4-7), com o resultado obtido a partir do átomo de Thomson, (4-2), vemos que embora o fator angular decresça rapidamente quando o ângulo cresce em ambos, o decréscimo é muito menos rápido na previsão de Rutherford. O espalhamento em ângulos grandes é muito mais provável em um único espalhamento por um átomo nuclear do que em um espalhamento múltiplo em pequenos ângulos em um átomo do tipo pudim de passas. Alguns meses após a obtenção de (4-7), Geiger e Marsden fizeram testes experimentais detalhados a seu respeito, com os seguintes resultados:

1. Foi testada a dependência angular, usando-se folhas de Ag e Au, entre 5° e 150°. Embora $N(\Theta)\, d\Theta$ variasse por um fator de cerca de 10^5 nessa região, os dados experimentais permaneceram proporcionais à distribuição angular teórica com uma margem de erro percentualmente pequena.

2. Obteve-se que a quantidade $N(\Theta)\, d\Theta$ é de fato proporcional à espessura t da folha para variações de até 10 vezes essa espessura para todos os elementos investigados.

3. A equação (4-7) prevê que o número de partículas α será inversamente proporcional ao quadrado de sua energia cinética, $Mv^2/2$. Isto foi testado usando partículas α de várias fontes radioativas diferentes, e a dependência na energia prevista foi confirmada experimentalmente para variações na energia de até um fator de aproximadamente 3.

4. Finalmente, a equação prevê que $N(\Theta)\, d\Theta$ é proporcional a $(Ze)^2$, o quadrado da carga nuclear. Nessa época Z não era conhecido para muitos átomos. Supondo (4-7) válida, a experiência foi usada para determinação de Z, e encontrou-se que Z era igual ao *número atômico* químico dos átomos do alvo. Isto implicava que o primeiro átomo, H, da tabela periódica contém um elétron, o segundo átomo, He, contém dois elétrons, o terceiro, Li, contém três, etc., já que Z também é o número de elétrons no átomo neutro. Esse resultado foi logo confirmado de forma independente por técnicas de raios X que serão discutidas no Capítulo 9.

Rutherford, seu modelo agora o confirmava, foi capaz de estabelecer um limite para o tamanho do núcleo. A distância de maior aproximação, D, é o menor valor que R assume, que ocorre para R quando $\Theta = 180^\circ$. Portanto

$$R_{180^\circ} = D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\,\frac{zZe^2}{Mv^2/2}$$

O raio do núcleo não deve ser maior do que D, porque os resultados estão baseados na hipótese de que a força que atua sobre a partícula α é sempre uma força estritamente coulombiana entre duas cargas pontuais. Esta hipótese não seria válida se ao atingir a distância de maior aproximação a partícula penetrasse na região nuclear. A equação anterior mostra que R_{180° diminui quando Z diminui. Surge a questão: até quanto pode R_{180° diminuir antes de ficar menor que o raio nuclear? Divergências em relação às previsões do espalhamento Rutherford foram na realidade observadas para núcleos muito leves (com Z pequeno). Parte disto era devido a uma violação, que ocorre para núcleos muito leves, da suposição de que a massa nuclear é grande comparada à massa da partícula α; no entanto, as divergências continuaram mesmo depois de ter sido levada em conta na teoria a massa nuclear finita. Isto sugere que ocorre penetração do núcleo neste caso, alterando o espalhamento previsto. Portanto, o raio nuclear pode ser definido como o valor de R no ângulo de espalhamento limite, ou na energia incidente limite para o qual aparecem os desvios do espalhamento Rutherford. Na figura 4-7, por exemplo, são mostrados dados obtidos pelo grupo de Rutherford para o espalhamento de partículas α, de várias energias, a um ângulo fixo grande, por uma folha de Al. A ordenada é a razão entre o número observado de partículas espalhadas e o número previsto pela teoria de Rutherford (com a correção para a massa nuclear finita). A abscissa é a distância de maior aproximação, calculada a partir de (4-6).

Estes dados implicam que o raio do núcleo de Al é aproximadamente 10^{-14} m = 10 F. (A unidade de comprimento usada em física nuclear é o *fermi*, que é igual a 10^{-15} m. Observe que $1\ \text{F} = 10^{-5}$ Å, onde Å, o angstrom, é a unidade utilizada na física atômica.)

A fórmula de espalhamento Rutherford, (4-7), é normalmente expressa em termos de uma *seção de choque diferencial* $d\sigma/d\Omega$. Esta grandeza é definida de forma tal que o número dN de partículas α espalhadas dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ em torno de um ângulo de espalhamento Θ é

$$dN = \frac{d\sigma}{d\Omega}\, In\, d\Omega \tag{4-8}$$

se I partículas α incidem sobre um alvo que contém n núcleos por centímetro quadrado. A definição é análoga à definição de uma seção de choque σ em (2-18)

$$N = \sigma I n$$

Ela está ilustrada na figura 4-8. O *ângulo sólido* $d\Omega$, que é basicamente uma região angular bidimensional, é medido numericamente pela área que a região angular subtende sobre uma esfera de raio unitário centrada no local onde ocorre o espalhamento. Para o espalhamento Rutherford, que é simétrico em relação ao eixo do feixe incidente, estamos interessados no ângulo sólido $d\Omega$

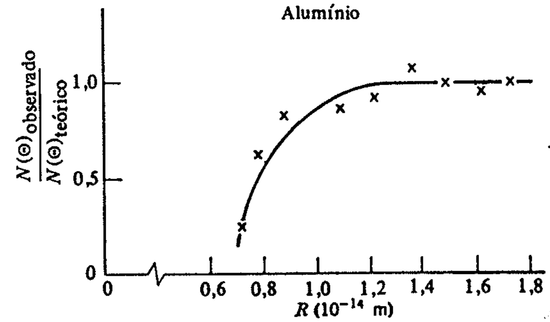


FIGURA 4-7. Alguns dados obtidos no espalhamento de partículas α, emitidas por uma fonte radioativa, por alumínio. A abscissa é a distância de maior aproximação ao centro nuclear.

correspondente a todos os eventos nos quais o ângulo de espalhamento está na região $d\Theta$ em Θ. Como se vê da figura,

$$d\Omega = 2\pi \,\text{sen}\, \Theta\, d\Theta$$

Usando essa expressão em (4-7), escrevendo $N(\Theta)\, d\Theta$ nesta equação como dN, e também escrevendo o termo ρt que lá aparece como n, obtemos imediatamente

$$dN = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{zZe^2}{2Mv^2}\right)^2 \frac{1}{\text{sen}^4(\Theta/2)}\, In\, d\Omega$$

Comparando com a definição de (4-8), vemos que a *seção de choque diferencial de espalhamento Rutherford* é

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{zZe^2}{2Mv^2}\right)^2 \frac{1}{\text{sen}^4(\Theta/2)} \qquad (4\text{-}9)$$

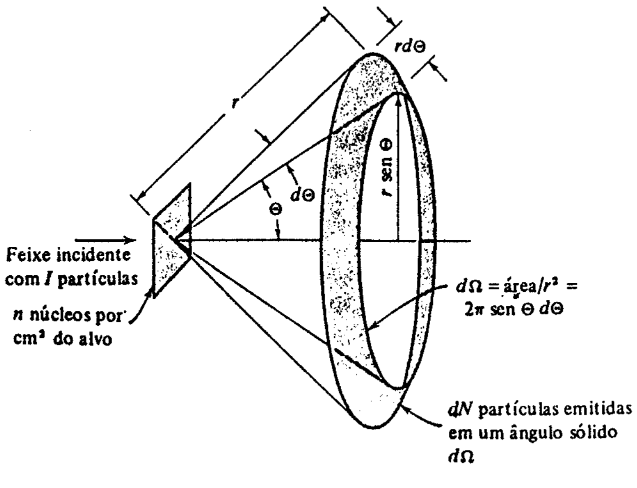


FIGURA 4-8. Ilustração da definição de seção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$. Se o alvo for suficientemente fino para que uma partícula incidente tenha uma possibilidade desprezível de interagir com mais de um núcleo ao atravessá-lo, então $dN = (d\sigma/d\Omega)\, In\, d\Omega$.

4-3 A ESTABILIDADE DO ÁTOMO NUCLEAR

A verificação experimental detalhada das previsões do modelo nuclear de Rutherford para o átomo deixou pouco espaço para dúvidas em relação à validade desse modelo. No centro do átomo há um núcleo cuja massa é aproximadamente a massa de todo o átomo, e cuja carga é igual ao número atômico Z multiplicado por e; em torno desse núcleo existem Z elétrons, neutralizando o átomo como um todo. Mas surgem sérias questões a respeito da estabilidade de um átomo desse tipo. Se supusermos, por exemplo, que os elétrons em um átomo são estacionários, não existe arranjo estável que os impeça de cair no núcleo, sob a influência da atração coulombiana. Não podemos permitir que o átomo sofra um colapso (se tornando novamente um pudim de passas do tamanho do núcleo), porque então seu raio seria da ordem de um raio nuclear, que é 4 ordens de grandeza menor do que o valor obtido por várias experiências.

À primeira vista parece que poderíamos fazer com que os elétrons simplesmente circulassem em torno do núcleo, em órbitas semelhantes às órbitas dos planetas em torno do sol. Um sistema desse tipo pode ser mecanicamente estável, como o sistema solar. Surge, no entanto, uma dificuldade séria quando tentamos transportar essa idéia do sistema planetário para o sistema atômico. O problema é que os elétrons carregados estariam constantemente acelerados em seu movimento em torno do núcleo, e, de acordo com a teoria eletromagnética clássica, todos os corpos carregados acelerados irradiam energia na forma de radiação eletromagnética (vide Apêndice B). A energia seria emitida às custas da energia mecânica do elétron, que se moveria em espiral

até atingir o núcleo. Novamente teríamos um átomo que rapidamente sofreria um colapso para dimensões nucleares. (Para um átomo de diâmetro 10^{-10} m o tempo de colapso pode ser calculado, dando $\simeq 10^{-12}$ s!) Além disso, o espectro contínuo da radiação que seria emitida durante esse processo não está de acordo com o espectro discreto, que se sabe ser emitido por átomos.

Este problema difícil, o da estabilidade do átomo, na verdade levou à formulação de um modelo simples da estrutura atômica. Uma característica básica deste modelo, bastante bem sucedido, proposto por Niels Bohr em 1913, era a previsão do espectro da radiação emitida por certos átomos. Portanto, é apropriado nesse momento descrever algumas das principais características desse espectro.

4-4 ESPECTROS ATÔMICOS

Um equipamento típico usado na medida dos espectros atômicos está indicado na figura 4-9. A fonte consiste de uma descarga elétrica que passa através de uma região contendo um gás monoatômico. Devido a colisões com os elétrons e entre si, alguns dos átomos da descarga ficam em um estado no qual sua energia total é maior do que no átomo normal. Ao voltar ao seu estado de energia normal, os átomos cedem seu excesso de energia emitindo radiação eletromagnética. A radiação é colimada pela fenda, e então atravessa um prisma (ou, para melhor resolução, uma rede de difração), sendo então decomposta em seu espectro de comprimentos de onda, que é gravado na chapa fotográfica.

A natureza dos espectros observados é indicada sobre a chapa fotográfica. Ao contrário do espectro contínuo de radiação eletromagnética emitida, por exemplo, pela superfície de sólidos a altas temperaturas, *a radiação eletromagnética emitida por átomos livres está concentrada*

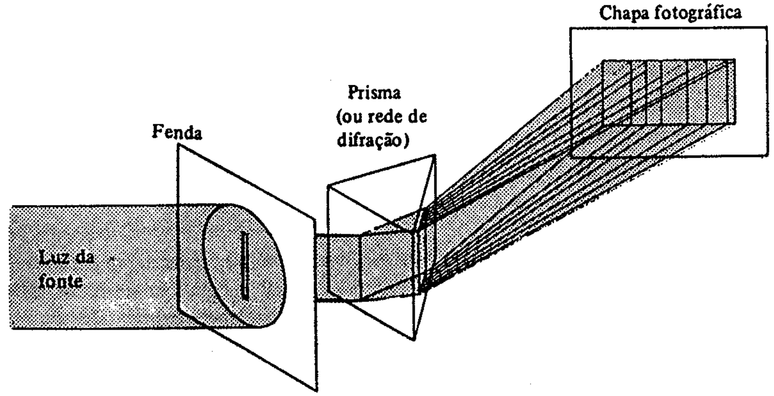


FIGURA 4-9. Esquema de um aparelho usado para medir espectros atômicos.

em um conjunto de comprimentos de onda discretos. Cada um desses comprimentos de onda é chamado uma *linha* devido à linha (imagem da fenda) que é produzida sobre a chapa fotográfica. Uma investigação dos espectros emitidos por diferentes tipos de átomos mostra que cada tipo tem seu espectro característico próprio, isto é, um conjunto característico de comprimentos de onda nos quais as linhas do espectro são encontradas. Essa característica é de grande importância prática porque faz com que a *espectroscopia* seja mais uma técnica muito útil a ser somada às técnicas usuais da análise química. Basicamente por esse motivo, muito esforço foi empre-

gado no sentido da obtenção de medidas precisas dos espectros atômicos, e, de fato, esse esfo ço foi necessário, pois os espectros são constituídos de muitas centenas de linhas e são em ger muito complicados.

No entanto, o espectro do hidrogênio é relativamente simples. Isto talvez não seja surpr endente, pois o hidrogênio, contendo apenas um elétron, é o átomo mais simples. A maior part do universo consiste de átomos de hidrogênio isolados, de forma que seu espectro é de consid rável interesse prático. Também há razões teóricas e históricas para estudá-lo, como ficará ev dente mais tarde. A figura 4-10 representa a parte do espectro do hidrogênio atômico que est aproximadamente dentro da região de comprimentos de onda da luz visível. Vemos que o es paçamento, em comprimentos de onda, entre linhas adjacentes do espectro diminui continua

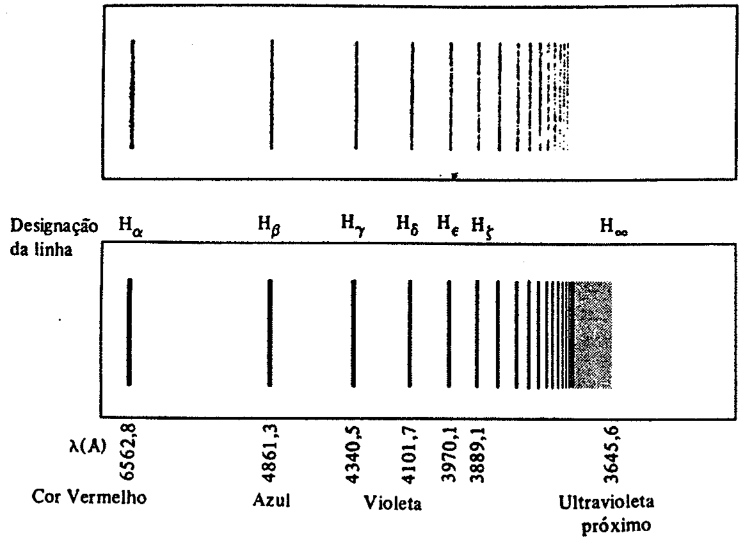


FIGURA 4-10. *Ao alto*: Uma fotografia da parte visível do espectro do hidrogênio. *Embaixo*: Um esquema deste espectro, com as linhas designadas.

mente à medida que o comprimento de onda das linhas diminui, de forma que a *série de linhas* converge para o chamado *limite da série* em 3645,6 Å. As linhas com menores comprimentos de onda, incluindo o limite da série, são difíceis de serem observadas experimentalmente devido ao seu pequeno espaçamento e porque elas estão na região do ultravioleta.

A regularidade óbvia do espectro do H fez com que muita gente tentasse obter uma fórmula empírica que representasse o comprimento de onda das linhas. Tal fórmula foi descoberta em 1885 por Balmer. Ele encontrou a equação simples

$$\lambda = 3646 \frac{n^2}{n^2 - 4} \qquad \text{(em unidades Å)}$$

onde $n = 3$ para H_α, $n = 4$ para H_β, $n = 5$ para H_γ, etc., capaz de prever o comprimento de onda das nove primeiras linhas da série, que eram todas conhecidas na época com uma precisão superior a uma parte em mil. Esta descoberta iniciou uma busca de fórmulas empíricas similares que se aplicariam a séries de linhas que pudessem ser identificadas na distribuição complicada de linhas que constituem os espectros de outros elementos. A maior parte desse trabalho foi feita em 1890 por Rydberg, que considerou conveniente lidar com o recíproco do comprimento de onda das linhas em vez do seu comprimento de onda. Em termos do número de onda κ a *fórmula de Balmer* pode ser escrita como

$$\kappa = 1/\lambda = R_H(1/2^2 - 1/n^2) \qquad n = 3, 4, 5, \ldots \qquad \text{(4-10)}$$

onde R_H é a chamada *constante de Rydberg* para o hidrogênio. Seu valor é, a partir de dados espectroscópicos recentes,

$$R_H = 10967757{,}6 \pm 1{,}2 \text{ m}^{-1}$$

Isto indica a precisão possível em medidas espectroscópicas.

Fórmulas desse tipo foram obtidas para muitas séries. Por exemplo, sabemos agora da existência de cinco séries de linhas no espectro do hidrogênio, como é mostrado na tabela 4-1.

Para os átomos de elementos alcalinos (Li, Na, K, ...), as fórmulas das séries têm a mesma estrutura geral. Isto é,

$$\kappa = \frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{(m-a)^2} - \frac{1}{(n-b)^2}\right] \qquad \text{(4-11)}$$

TABELA 4-1. As Séries do Hidrogênio

Nomes	Faixa de comprimentos de onda	Fórmulas	
Lyman	Ultravioleta	$\kappa = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	$n = 2, 3, 4, \ldots$
Balmer	Ultravioleta próximo e visível	$\kappa = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	$n = 3, 4, 5, \ldots$
Paschen	Infravermelho	$\kappa = R_H\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	$n = 4, 5, 6, \ldots$
Brackett	Infravermelho	$\kappa = R_H\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	$n = 5, 6, 7, \ldots$
Pfund	Infravermelho	$\kappa = R_H\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	$n = 6, 7, 8, \ldots$

onde R é a constante de Rydberg para o elemento considerado, a e b são constantes para a série considerada, m é um inteiro que é fixo para a série considerada, e n é um inteiro variável. A constante de Rydberg tem o mesmo valor, dentro de aproximadamente 0,05%, para todos os elementos, embora mostre um ligeiro crescimento sistemático à medida que o peso atômico cresce.

Discutimos o *espectro de emissão* de um átomo. Uma propriedade estreitamente relacionada com esta é o *espectro de absorção*. Ele pode ser medido com um equipamento semelhante ao mostrado na figura 4-9, exceto pelo fato de se usar uma fonte que emite um espectro contínuo entre a fonte e o prisma; se insere uma célula com paredes de vidro, contendo o gás monoatômico a ser investigado. Após a exposição e a revelação, verifica-se que a chapa fotográfica foi escurecida em toda parte exceto em uma série de linhas. Estas linhas representam um conjunto de comprimentos de onda discretos que estão faltando no espectro contínuo que incide sobre o prisma, e que devem ter sido absorvidos pelos átomos na célula gasosa. Observa-se que para cada linha no espectro de absorção há uma linha correspondente (mesmo comprimento de onda) no seu espectro de emissão; no entanto, o inverso não é verdade. Apenas certas linhas de emissão aparecem no espectro de absorção. Para o gás hidrogênio, normalmente apenas as linhas correspondentes à série de Lyman aparecem no espectro de absorção; no entanto, quando o gás está a altas temperaturas, por exemplo, na superfície de uma estrela, encontram-se linhas correspondentes à série de Balmer.

4-5 OS POSTULADOS DE BOHR

Todas essas características dos espectros atômicos, bem como muitas outras que não discutimos, devem ser explicadas por qualquer modelo bem sucedido da estrutura atômica. Além disso, a precisão extremamente grande das medidas espectroscópicas impõe exigências severas na precisão com a qual esse modelo deve ser capaz de prever as características quantitativas dos espectros.

Apesar disso, em 1913 Niels Bohr desenvolveu um modelo que apresentava concordância quantitativa precisa com alguns dos dados espectroscópicos (por exemplo, o espectro do hidrogênio). Tinha a atração adicional de que a matemática envolvida era de fácil compreensão. Embora o estudante tenha provavelmente visto alguma coisa sobre o modelo de Bohr ao estudar a física ou a química elementares, vamos considerá-lo aqui em detalhes, a fim de obter vários resultados que serão necessários para comparações em outras partes deste livro. E também para que possamos dar mais atenção aos postulados bastante confusos nos quais o modelo está baseado. Estes postulados são:

1. *Um elétron em um átomo se move em uma órbita circular em torno do núcleo sob influência da atração coulombiana entre o elétron e o núcleo, obedecendo às leis da mecânica clássica.*

2. *Em vez da infinidade de órbitas que seriam possíveis segundo a mecânica clássica, um elétron só pode se mover em uma órbita na qual seu momento angular orbital L é um múltiplo inteiro de $\hbar$ (a constante de Planck dividida por 2π).*

3. *Apesar de estar constantemente acelerado, um elétron que se move em uma dessas órbitas possíveis não emite radiação eletromagnética. Portanto sua energia total E permanece constante.*

4. *É emitida radiação eletromagnética se um elétron, que se move inicialmente sobre uma órbita de energia total E_i, muda seu movimento descontinuamente de forma a se mover em uma órbita de energia total E_f. A freqüência da radiação emitida ν é igual à quantidade $(E_i - E_f)$ dividida pela constante de Planck h.*

O primeiro postulado baseia o modelo de Bohr na existência do núcleo atômico. O segundo postulado introduz a quantização. Observe a diferença, entretanto, entre a quantização de Bohr do *momento angular orbital* de um elétron atômico se movendo sob influência de uma *força (coulombiana) inversamente proporcional ao quadrado da distância*

$$L = n\hbar \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{4-12}$$

e a quantização de Planck da *energia* de uma partícula, como um elétron, que executa movimento harmônico simples sob influência de uma *força restauradora harmônica*: $E = nh\nu$, $n = 0, 1, 2, \ldots$ Vamos ver na próxima seção que a quantização do momento angular orbital do elétron atômico leva à quantização de sua energia total, mas com uma equação de quantização da energia diferente da de Planck. O terceiro postulado elimina o problema da estabilidade de um elétron se movendo em uma órbita circular, devido à emissão de radiação eletromagnética pelo elétron, exigida pela teoria clássica, simplesmente postulado que essa característica particular da teoria clássica não é válida para o caso de um elétron atômico. O postulado se baseava no fato de que *se observa experimentalmente que os átomos são estáveis* – mesmo que isto não seja previsto pela teoria clássica. O quarto postulado

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} \tag{4-13}$$

é na realidade o postulado de Einstein, de que a freqüência de um fóton de radiação eletromagnética é igual à energia carregada pelo fóton dividida pela constante de Planck.

Estes postulados conseguem misturar completamente a física clássica e não clássica. Supõe-se que o elétron se movendo em uma órbita circular obedece à mecânica clássica, e no entanto a idéia não clássica de quantização do momento angular é incluída. Supõe-se que o elétron obedeça a uma característica da teoria eletromagnética clássica (a lei de Coulomb), e no entanto não obedeça a outra característica (a emissão de radiação por um corpo carregado acelerado). Entretanto, não deveríamos nos surpreender se as leis da física clássica, que se baseiam na nossa experiência com sistemas macroscópicos, não forem completamente válidas quando lidamos com sistemas microscópicos, como o átomo.

4-6 O MODELO DE BOHR

A justificativa para os postulados de Bohr, ou para qualquer conjunto de postulados, só pode ser encontrada comparando-se as previsões que podem ser obtidas a partir dos postulados com os resultados experimentais. Nesta seção vamos obter algumas dessas previsões e compará-las com os dados da seção 4-4.

Considere um átomo constituído de um núcleo de carga $+Ze$ e massa M, e um único elétron de carga $-e$ e massa m. Para um átomo de hidrogênio neutro, $Z = 1$, para um átomo de hélio ionizado, $Z = 2$, para um átomo de lítio duplamente ionizado, $Z = 3$, etc. Supomos que esse elétron gira em uma órbita circular em torno do núcleo. Inicialmente supomos a massa do elétron completamente desprezível comparada à massa do núcleo, e conseqüentemente supomos que o núcleo permanece fixo no espaço. A condição de estabilidade mecânica do elétron é

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r^2} = m\frac{v^2}{r} \tag{4-14}$$

onde v é a velocidade do elétron em sua órbita, e r o raio da órbita. O lado esquerdo dessa equação é a força coulombiana que atua sobre o elétron, e o lado direito é ma, onde a é a aceleração

centrípeta que mantém o elétron em sua órbita circular. Porém o momento angular orbital do elétron, $L = mvr$, deve ser uma constante, pois a força que atua sobre o elétron é central. Aplicando a condição de quantização, (4-12), a L, temos

$$mvr = n\hbar \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad (4\text{-}15)$$

Obtendo v e substituindo em (4-14), temos

$$Ze^2 = 4\pi\epsilon_0 mv^2 r = 4\pi\epsilon_0 mr\left(\frac{n\hbar}{mr}\right)^2 = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2\hbar^2}{mr}.$$

de forma que

$$r = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2\hbar^2}{mZe^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad (4\text{-}16)$$

e

$$v = \frac{n\hbar}{mr} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{n\hbar} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad (4\text{-}17)$$

A aplicação da condição de quantização do momento angular restringiu as possíveis órbitas circulares àquelas cujos raios são dados por (4-16). Observe que esses raios são proporcionais ao quadrado do *número quântico n*. Se calcularmos os raios da menor órbita ($n = 1$) para o átomo de hidrogênio ($Z = 1$), usando-se os valores conhecidos de h, m e e, obtemos $r = 5{,}3 \times 10^{-11}$ m $\simeq 0{,}5$ Å. Veremos mais tarde que o elétron tem sua energia total mínima quando está na órbita correspondente a $n = 1$. Conseqüentemente podemos interpretar o raio desta órbita como sendo uma medida do raio de um átomo de hidrogênio em seu estado normal. Ele está de acordo com a estimativa mencionada anteriormente, de que a ordem de grandeza do raio atômico é 1 Å. Portanto os postulados de Bohr prevêem um tamanho razoável para o átomo. Calculando a velocidade orbital de um elétron na menor órbita de um átomo de hidrogênio a partir de (4-17), obtemos $v \simeq 2{,}2 \times 10^6$ m/s. É evidente da equação que esta é a maior velocidade possível para um elétron em um átomo de hidrogênio. O fato de que essa velocidade seja menor do que 1% da velocidade da luz é a justificativa para usarmos a mecânica clássica em vez da mecânica relativística no modelo de Bohr. Por outro lado, (4-17) mostra que, para grandes valores de Z, a velocidade do elétron se torna relativística; o modelo não pode ser aplicado em tais casos. Esta equação também torna evidente porque Bohr nunca poderia permitir que o número quântico n tomasse o valor $n = 0$, como o fazia na equação de quantização de Planck.

A seguir calculamos a energia total de um elétron atômico se movendo em uma das órbitas possíveis. Vamos definir a energia potencial como sendo zero quando o elétron está infinitamente longe do núcleo. Então a energia potencial V a qualquer distância finita r pode ser obtida integrando-se o trabalho que seria realizado pela força coulombiana que atua de r a ∞. Portanto

$$V = -\int_r^\infty \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}\,dr = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

A energia potencial é negativa porque a força coulombiana é atrativa; é necessário trabalho para mover um elétron de r ao infinito, contra essa força. A energia cinética do elétron, K, pode ser calculada, com auxílio de (4-14), como sendo

$$K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2r}$$

A energia total do elétron, E, é então

$$E = K + V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2r} = -K$$

Usando (4-16) para r na equação anterior, temos

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad (4\text{-}18)$$

Vemos que *a quantização do momento angular orbital do elétron implica na quantização de sua energia total.*

A informação contida em (4-18) está apresentada na forma de um diagrama de níveis de energia na figura 4-11. A energia de cada nível, calculada por (4-18), é mostrada à esquerda, em termos de joules e elétrons-volt, e o número quântico do nível é mostrado à direita. O diagrama é construído de forma tal que a distância de cada nível ao nível de energia zero é proporcional à energia desse nível. Observe que o menor (mais negativo) valor possível da energia total ocorre para o menor número quântico $n = 1$. À medida que n cresce, a energia total do estado quântico se torna menos negativa, com E se aproximando de zero quando n tende a infinito. Como o estado de menor energia total é, evidentemente, o estado mais estável para o elétron, vemos que o estado normal do elétron no átomo de um elétron é o estado no qual $n = 1$.

EXEMPLO 4-6

Calcule a energia de ligação do átomo de hidrogênio (a energia que liga o elétron ao núcleo) a partir de (4-18).

A energia de ligação é numericamente igual à energia do menor estado na figura 4-11, correspondendo a $n = 1$ em (4-18). Isto dá, com $Z = 1$,

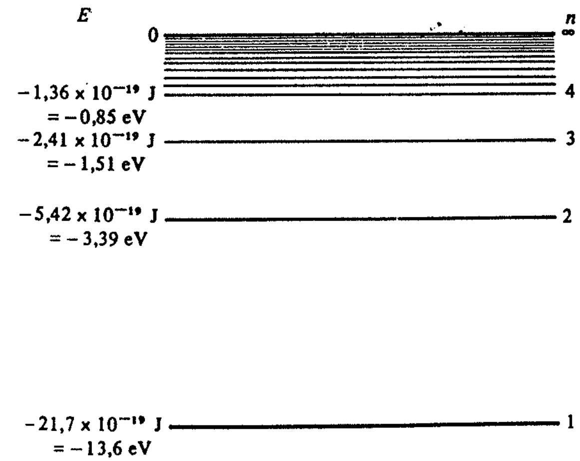


FIGURA 4-11. Um diagrama de níveis de energia para o átomo de hidrogênio.

$$E = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{2\hbar^2}$$

$$= -\frac{(9{,}0 \times 10^9 \text{ N-m}^2/\text{C}^2)^2 \times 9{,}11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (1{,}60 \times 10^{-19}\text{C})^4}{2 \times (1{,}05 \times 10^{-34} \text{ J-s})^2}$$

$$= -2{,}17 \times 10^{-18} \text{ J} = -13{,}6 \text{ eV}$$

o que concorda muito bem com a energia de ligação observada experimentalmente para o hidrogênio.

A seguir calculamos a freqüência ν da radiação eletromagnética emitida quando o elétron sofre uma transição do estado quântico n_i para o estado quântico n_f, isto é, quando um elétron que se move inicialmente em uma órbita caracterizada pelo número quântico n_i muda descontinuamente seu movimento passando a se mover em uma órbita caracterizada pelo número quântico n_f. Usando o quarto postulado de Bohr (4-13), e (4-18), temos

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = +\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{mZ^2e^4}{4\pi\hbar^3}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

Em termos do número de onda $\kappa = 1/\lambda = \nu/c$, obtém-se

$$\kappa = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c} Z^2\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

ou

$$\kappa = R_\infty Z^2\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \qquad \text{onde} \quad R_\infty \equiv \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c} \tag{4-19}$$

e onde n_i e n_f são inteiros.

As previsões essenciais do modelo de Bohr estão contidas em (4-18) e (4-19). Vamos inicialmente discutir a emissão de radiação eletromagnética por um átomo de Bohr de um elétron em termos dessas equações.

1. O estado normal do átomo será o estado no qual o elétron tem a menor energia, isto é, o estado $n = 1$. Este é o chamado *estado fundamental.*

2. Em uma descarga elétrica, ou em algum outro processo, o átomo recebe energia devido a colisões, etc. Isto significa que o elétron deve sofrer uma transição para um estado de maior energia, ou *estado excitado*, no qual $n > 1$.

3. Obedecendo à tendência natural de todos os sistemas físicos, o átomo vai emitir o excesso de energia e voltar ao estado fundamental. Isto ocorre por meio de uma série de transições nas quais o elétron cai para estados excitados de energias sucessivamente mais baixas, até atingir o estado fundamental. Em cada transição, é emitida radiação eletromagnética com um comprimento de onda que depende da energia perdida pelo elétron, isto é, dos números quânticos inicial e final. Em um caso típico, o elétron pode ser excitado até um estado $n = 7$ e decair sucessivamente passando pelos estados $n = 4$ e $n = 2$ até o estado fundamental $n = 1$. São emitidas três linhas do espectro atômico com número de onda dado por (4-19) para $n_i = 7$ e $n_f = 4$, $n_i = 4$ e $n_f = 2$, $n_i = 2$ e $n_f = 1$.

4. Em um grande número de processos de excitação e desexcitação que acontecem durante uma medida de um espectro atômico, todas as possíveis transições ocorrem e é emitido o espectro completo. Os números de onda, ou os comprimentos de onda, do conjunto de linhas que constituem o espectro são dados por (4-19), onde fazemos com que n_i e n_f tomem todos os valores inteiros possíveis, sujeitos apenas à restrição de que $n_i > n_f$.

Para o hidrogênio ($Z = 1$) consideremos o subconjunto das linhas espectrais que aparecem das transições nas quais $n_f = 2$. Segundo (4-19) os comprimentos de onda recíprocos dessas linhas são dados por

$$\kappa = R_\infty(1/n_f^2 - 1/n_i^2) \qquad n_f = 2 \text{ e } n_i > n_f$$

ou

$$\kappa = R_\infty(1/2^2 - 1/n^2) \qquad n = 3, 4, 5, 6, \ldots$$

Esta fórmula é idêntica à fórmula para a série de Balmer do espectro do hidrogênio (4-10), se R_∞ for igual a R_H. Segundo o modelo de Bohr

$$R_\infty = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c}$$

Embora os valores numéricos de algumas das quantidades que entram nessa equação não fossem conhecidos com muita precisão naquela época, Bohr calculou R_∞ em termos dessas grandezas, e obteve que o valor resultante estava bem próximo do valor experimental de R_H. Na próxima seção faremos uma comparação detalhada, usando dados recentes, entre o valor experimental de R_H e a previsão de Bohr, e mostraremos que os dois concordam quase que perfeitamente.

De acordo com o modelo de Bohr, cada uma das cinco séries conhecidas do espectro do hidrogênio surge de um subconjunto de transições nas quais o elétron vai a um certo estado final n_f. Para a série de Lyman, $n_f = 1$; para a de Balmer, $n_f = 2$; para a de Paschen, $n_f = 3$; para a de Brackett, $n_f = 4$; e para a de Pfund, $n_f = 5$. As três primeiras séries estão convenientemente ilustradas em termos de diagrama de níveis de energia na figura 4-12. A transição que dá origem a uma linha particular de uma série está indicada nesse diagrama por meio de uma seta indo do estado quântico inicial n_i ao estado quântico final n_f. Apenas as setas correspondentes às primeiras linhas de cada série e ao limite das séries são mostradas. Como a distância entre cada dois níveis de energia nesse diagrama é proporcional à diferença entre a energia dos dois níveis, e como (4-13) afirma que a freqüência ν (ou o número de onda) é proporcional à diferença de energias, o comprimento de cada seta é proporcional à freqüência (ou ao número de onda) para a linha espectral correspondente.

Os comprimentos de onda das linhas de todas essas séries são obtidos de forma bastante precisa por (4-19), usando-se os valores apropriados de n_f. Este foi um grande triunfo para o modelo de Bohr. O sucesso do modelo foi particularmente impressionante porque as séries de Lyman, Brackett e Pfund não tinham sido descobertas na época em que o modelo foi desenvolvido por Bohr. A existência dessas séries foi prevista, e as séries foram logo após descobertas experimentalmente e receberam os nomes de seus descobridores.

O modelo funcionava igualmente bem quando aplicado ao caso de átomos de um elétron com $Z = 2$, isto é, átomos de hélio ionizado, He^+. Tais átomos podem ser produzidos passando-se uma descarga elétrica particularmente violenta através de gás hélio normal. A presença desses íons se torna evidente pela emissão de um espectro mais simples do que o emitido por átomos

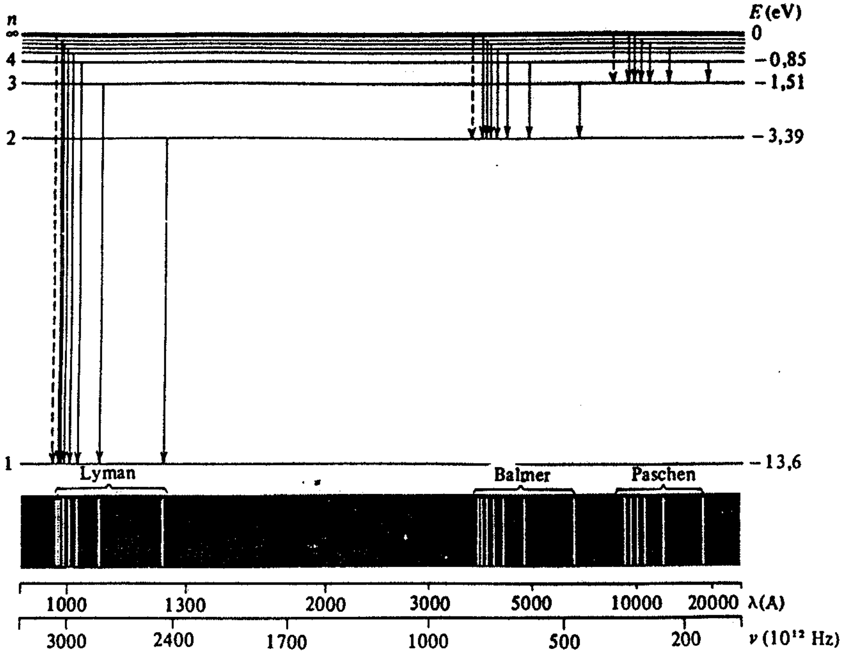


FIGURA 4-12. *Ao alto*: O diagrama de níveis de energia para o hidrogênio, com o número quântico n para cada nível e algumas das transições que aparecem no espectro. Um número infinito de níveis está acumulado entre os níveis marcados $n = 4$ e $n = \infty$. *Embaixo*: As linhas espectrais correspondentes para as três séries indicadas. Dentro de cada série, as linhas espectrais seguem um padrão definido, aproximando-se do limite da série à medida que o comprimento de onda diminui. Como desenhado aqui, nem a escala de freqüência nem a de comprimentos de onda é linear, sendo escolhidas dessa forma apenas para clareza da ilustração. Uma escala de comprimentos de onda linear representaria melhor a aparência real da chapa fotográfica obtida de um espectroscópio. As séries de Bracket e Pfund, que não são mostradas, estão na parte do infravermelho longínquo do espectro.

de hélio normais. De fato, o espectro atômico do He^+ é exatamente o mesmo que o espectro do hidrogênio, exceto pelo fato de que os números de onda de todas as linhas são quase exatamente quatro vezes maiores. Isto é explicado bem facilmente, em termos do modelo de Bohr fazendo-se $Z^2 = 4$ em (4-19).

As propriedades do espectro de absorção dos átomos de um elétron também são facilmente compreensíveis em termos do modelo de Bohr. Como o elétron atômico deve ter uma energia total exatamente igual à energia de um dos estados de energia possíveis, o átomo pode apenas absorver quantidades discretas de energia da radiação eletromagnética incidente. Este fato conduz à idéia de considerarmos que a radiação incidente é constituída de um feixe de fótons, e que apenas podem ser absorvidos aqueles fótons cujas freqüências são dadas por $E = h\nu$, onde E é uma das quantidades de energia discretas que podem ser absorvidas pelo átomo. O processo de absorção de radiação eletromagnética é então exatamente o inverso do processo normal de emissão, e as linhas do espectro de absorção terão exatamente os mesmos comprimentos de onda do espectro de emissão. Normalmente o átomo está sempre inicialmente no estado fundamental $n = 1$, de forma que apenas processos de absorção de $n = 1$ a $n > 1$ podem ocorrer. Portanto, apenas as linhas de absorção que correspondem (no caso do hidrogênio) à série de Lyman

serão normalmente observadas. No entanto, se o gás contendo os átomos que absorvem energia estiver a uma temperatura muito alta, então, devido às colisões, alguns desses átomos estarão inicialmente no primeiro estado excitado $n = 2$, e serão observadas linhas de absorção correpondendo à série de Balmer.

EXEMPLO 4-7

Estimar a temperatura de um gás contendo átomos de hidrogênio para o qual serão observadas linhas da série de Balmer para o espectro de absorção.

A distribuição de probabilidade de Boltzmann (Apêndice C) mostra que a razão entre o número n_2 de átomos no primeiro estado excitado e o número n_1 de átomos no estado fundamental, em uma grande amostra em equilíbrio a uma temperatura T, é

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}}$$

onde k é a constante de Boltzmann, $k = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/°K $= 8{,}62 \times 10^{-5}$ eV/°K. Para átomos de hidrogênio, as energias desses dois estados estão dadas no diagrama de níveis de energia da figura 4-11: $E_1 = -13{,}6$ eV, $E_2 = -3{,}39$ eV. Portanto,

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-(-3{,}39 + 13{,}6)\text{ eV}/(8{,}62 \times 10^{-5}\text{ eV/°K})T} = e^{-1{,}18 \times 10^5\text{ °K}/T}$$

Logo, uma fração significante dos átomos de hidrogênio estará inicialmente no primeiro estado excitado quando T for da ordem de, ou maior que, 10^5 °K; e apenas quando absorvem a partir desse estado, eles podem produzir linhas de absorção da série de Balmer.

As linhas de absorção de Balmer são na realidade observadas no gás hidrogênio de algumas atmosferas estelares. Isto nos dá uma forma de estimar a temperatura da superfície de uma estrela. ▲

4-7 CORREÇÃO PARA A MASSA NUCLEAR FINITA

Na seção anterior, supusemos que a massa do núcleo atômico fosse infinitamente grande comparada à massa do elétron atômico, de forma que o núcleo permanecesse fixo no espaço. Essa aproximação é boa mesmo para o caso do hidrogênio, que contém o núcleo mais leve, já que a massa do núcleo é cerca de 2000 vezes maior do que a massa do elétron. No entanto, os dados espectroscópicos são tão precisos que antes de fazermos uma comparação numérica detalhada entre esses dados e o modelo de Bohr devemos levar em conta que a massa nuclear é na realidade finita. Neste caso, o elétron e o núcleo se movem em torno de seu centro de massa comum. No entanto, não é difícil mostrar que em um tal sistema, semelhante ao planetário, o elétron se move em relação ao núcleo como se o núcleo estivesse fixo e a massa m do elétron fosse ligeiramente reduzida até o valor μ, a *massa reduzida* do sistema. As equações de movimento do sistema são as mesmas, apenas trocando-se μ por m, onde

$$\mu = \frac{mM}{m + M} \tag{4-20}$$

é menor que m por um fator $1/(1 + m/M)$. Aqui, M é a massa do núcleo.

Para tratar essa situação, Bohr modificou seu segundo postulado, impondo que *o momento angular orbital total do átomo, L, seja um múltiplo inteiro da constante de Planck dividida por 2π*. Isto é conseguido ao se generalizar (4-15) para

$$\mu v r = n\hbar \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{4-21}$$

Usando-se μ em vez de m nessa equação, estamos levando em conta tanto o momento angular do núcleo quanto o do elétron. Fazendo-se modificações semelhantes no resto da dedução de Bohr para o caso da massa nuclear finita, vemos que todas as equações são idênticas às obtidas anteriormente, exceto pelo fato que a massa m do elétron é substituída pela massa reduzida μ. Em particular, a fórmula para os comprimentos de onda recíprocos das linhas espectrais se torna

$$\kappa = R_M Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \qquad \text{onde } R_M \equiv \frac{M}{m+M} R_\infty \equiv \frac{\mu}{m} R_\infty \qquad (4\text{-}22)$$

A quantidade R_M é a *constante de Rydberg para um núcleo de massa M.* Quando $M/m \to \infty$, é evidente que $R_M \to R_\infty$, a constante de Rydberg para um núcleo infinitamente pesado que aparece em (4-19). Em geral, a constante de Rydberg R_M é menor que R_∞ pelo fator $1/(1 + m/M)$. Para o caso mais extremo do hidrogênio, $M/m = 1836$ e R_M é menor que R_∞ por cerca de uma parte em 2000.

Se calcularmos R_H a partir de (4-22), usando os valores atualmente aceitos das quantidades m, M, e, c e h, encontramos $R_H = 10968100\ \text{m}^{-1}$. Comparando esse valor com o valor experimental dado na seção 4-4, vemos que o modelo de Bohr, corrigido para a massa nuclear finita, está de acordo com os dados espectroscópicos com uma precisão de 3 partes em 100000!

EXEMPLO 4-8

No Capítulo 2, falamos do "átomo" de positrônio, constituído de um pósitron e um elétron girando em torno de seu centro de massa comum, que está na metade da distância entre os dois.

(a) Se tal sistema fosse um átomo normal, como seu espectro de emissão seria comparável ao do átomo de hidrogênio?

Neste caso, a massa "nuclear" M é a do pósitron, que é igual a m, a massa do elétron. Portanto a massa reduzida (4-20) é

$$\mu = \frac{mM}{m+M} = \frac{m^2}{2m} = \frac{m}{2}$$

A constante de Rydberg correspondente R_M é, segundo (4-22),

$$R_M = \frac{m}{m+m} R_\infty = \frac{R_\infty}{2}$$

Os estados de energia do átomo de positrônio seriam dados então por

$$E_{positrônio} = -\frac{R_M hcZ^2}{n^2} = -\frac{R_\infty hcZ^2}{2n^2}$$

e os comprimentos de onda recíprocos das linhas espectrais seriam dados por

$$\kappa = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{R_\infty}{2} Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

As freqüências das linhas emitidas seriam então a metade, e os comprimentos de onda o dobro, das de um átomo de hidrogênio (com núcleo infinitamente pesado), sendo Z igual a 1 para o positrônio e para o hidrogênio.

(b) Qual seria o raio da órbita no estado fundamental do positrônio?

Em (4-16) simplesmente substituímos m por $\mu = m/2$ e obtemos

$$r_{positrônio} = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{\mu Z e^2} = 2\frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{mZe^2} = 2\, r_{hidrogênio}$$

Portanto, para qualquer estado quântico n o raio do elétron relativamente ao "núcleo" é duas vezes maior no átomo de positrônio do que no átomo de hidrogênio (com núcleo infinitamente pesado). ▲

EXEMPLO 4-9

Um átomo *muônico* contém um núcleo de carga Ze e um *muon* negativo, μ^-, se movendo em torno dele. O μ^- é uma partícula elementar de carga $-e$ e massa 207 vezes maior do que a massa do elétron. Este átomo é formado quando um próton, ou outro núcleo, captura um μ^-.

(a) Calcule o raio da primeira órbita de Bohr de um átomo muônico com $Z = 1$.

A massa reduzida do sistema, com $m_{\mu^-} = 207\ m_e$ e $M = 1836\ m_e$ é, de (4-20),

$$\mu = \frac{207m_e \times 1836m_e}{207m_e + 1836m_e} = 186m_e$$

Então, de (4-16), com $n = 1$, $Z = 1$ e $\mu = 186m_e$, obtemos

$$r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{186 m_e e^2} = \frac{1}{186} \times 5{,}3 \times 10^{-11}\ \text{m} = 2{,}8 \times 10^{-13}\ \text{m} = 2{,}8 \times 10^{-3}\ \text{A}$$

Portanto o μ^- está muito mais próximo da superfície nuclear (do próton) do que o elétron em um átomo de hidrogênio. É essa característica que faz esses átomos muônicos interessantes, sendo reveladas informações a respeito do núcleo a partir de seu estudo.

(b) Calcule a energia de ligação de um átomo muônico com $Z = 1$.

De (4-18), com $Z = 1$, $n = 1$ e $m = \mu = 186m_e$, temos

$$E = -186 \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} = -186 \times 13{,}6\ \text{eV} = -2530\ \text{eV}$$

como a energia do estado fundamental. Logo, a energia de ligação é de 2530 eV.

(c) Qual é o comprimento de onda da primeira linha da série de Lyman para este átomo?

De (4-22), com $Z = 1$, temos

$$\kappa = R_M \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Para a primeira linha de Lyman, $n_i = 2$ e $n_f = 1$. Neste caso, $R_M = (\mu/m_e)R_\infty = 186R_\infty$. Portanto

$$\kappa = \frac{1}{\lambda} = 186R_\infty \left(1 - \frac{1}{4}\right) = 139{,}5R_\infty$$

Com $R_\infty = 109737\ \text{cm}^{-1}$ obtemos

$$\lambda \simeq 6{,}5\ \text{A}$$

de forma que as linhas de Lyman estão na parte do raio X do espectro. Portanto são necessárias técnicas de raio X para estudar o espectro de átomos muônicos. ▲

EXEMPLO 4-10

O hidrogênio comum contém cerca de uma parte em 6000 de *deutério*, ou hidrogênio pesado. Este é um átomo de hidrogênio cujo núcleo contém um próton e um nêutron. Como a massa nuclear dobrada afeta o espectro atômico?

O espectro seria idêntico não fosse a correção para a massa nuclear finita. Para um átomo de hidrogênio normal

$$R_H = R_\infty \frac{\mu}{m} = \frac{R_\infty}{\left(1+\dfrac{m}{M}\right)} = \frac{109737\ \text{cm}^{-1}}{\left(1+\dfrac{1}{1836}\right)} = 109678\ \text{cm}^{-1}$$

Para um átomo de hidrogênio pesado, ou deutério

$$R_D = R_\infty \frac{\mu}{m} = \frac{R_\infty}{\left(1+\dfrac{m}{M}\right)} = \frac{109737\ \text{cm}^{-1}}{\left(1+\dfrac{1}{2\times 1836}\right)} = 109707\ \text{cm}^{-1}$$

Portanto, R_D é um pouco maior do que R_H, de forma que as linhas espectrais do deutério são deslocadas para comprimentos de onda ligeiramente menores comparados ao hidrogênio.

De fato, o deutério foi descoberto em 1932 por H. C. Urey após a observação dessas linhas espectrais deslocadas. Ao se fazer com que a concentração do isótopo pesado fique acima de seu valor normal em um tubo de descarga de hidrogênio, podemos acentuar a intensidade das linhas do deutério, que são usualmente de difícil detecção. Podemos então observar facilmente pares de linhas do hidrogênio; os membros de menor comprimento de onda de cada par correspondem exatamente aos previstos a partir de R_D obtido acima. A resolução necessária é facilmente obtida, sendo o par de linhas H_α separado por cerca de 1,8 Å, por exemplo, vários milhares de vezes maior do que a resolução mínima.

4-8 ESTADOS DE ENERGIA DO ATOMO

O modelo de Bohr prevê que a energia total de um elétron em um átomo é quantizada. Por exemplo, (4-18) dá os valores de energia possíveis para o elétron em um átomo monoeletrônico. Embora não tenhamos tentado obter expressões análogas para os elétrons em um átomo de muitos elétrons, é claro que, de acordo com o modelo, a energia total de cada elétron será também quantizada e, conseqüentemente, o mesmo deve ser válido para o valor da energia total do átomo. A teoria de Planck da radiação de corpo negro também previa que no processo de emissão e absorção de radiação, os átomos nas paredes da cavidade se comportavam como se tivessem estados de energia quantizados. Portanto, segundo a antiga teoria quântica, cada átomo pode ter apenas certos estados de energia, separados de forma discreta.

De uma experiência simples, realizada em 1914 por Franck e Hertz, veio a confirmação direta de que os estados de energia interna de um átomo são quantizados. O tipo de equipamento utilizado por esses pesquisadores está indicado na figura 4-13. São emitidos termicamente

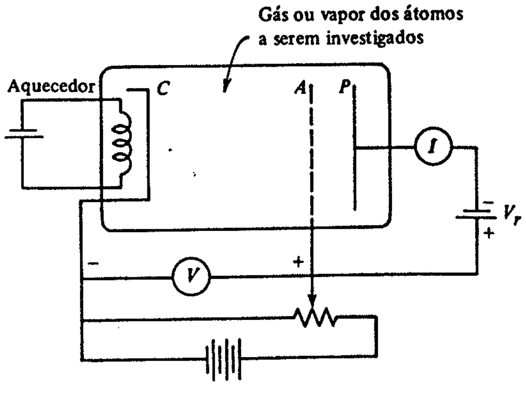


FIGURA 4-13. Esquema do equipamento usado por Franck e Hertz para provar que os estados de energia do átomo são quantizados.

elétrons de baixa energia do catodo aquecido C. Eles são acelerados em direção ao anodo A por um potencial V aplicado entre os dois eletrodos. Alguns dos elétrons passam através de buracos em A e vão até a placa P, desde que suas energias cinéticas ao deixarem A sejam suficientes para vencerem um pequeno potencial retardador V_r aplicado entre P e A. O tubo inteiro está cheio de gás ou vapor, a baixa pressão, dos átomos que queremos investigar. A experiência envolve a medida da corrente eletrônica que atinge P (indicada pela corrente I passando pelo medidor) como uma função da voltagem aceleradora V.

A primeira experiência foi realizada com um tubo contendo vapor de Hg. A natureza dos resultados está indicada na figura 4-14. A uma voltagem aceleradora baixa, observa-se que a corrente I cresce quando a voltagem V cresce. Quando V atinge 4,9 V, a corrente cai abruptamente. Isto foi interpretado como indicando que alguma interação entre os elétrons e os átomos de Hg tem início repentinamente quando os elétrons adquirem uma energia cinética de 4,9 eV. Aparentemente uma parcela significante dos elétrons com essa energia excita os átomos de Hg, e, ao fazê-lo, perde inteiramente sua energia cinética. Se V for apenas ligeiramente superior a 4,9 V, o processo de excitação deve ocorrer exatamente em frente ao anodo A, e após o processo os elétrons não conseguem ganhar, ao se dirigirem para A, a energia cinética suficiente para superar o potencial retardador V_r e atingir a placa P. Para V um pouco maior, os elétrons podem ganhar energia cinética suficiente após o processo de excitação, superar V_r e atingir P. A mudança brusca na curva indica que elétrons com energia menor do que 4,9 eV não são capazes de transferir sua energia para um átomo de Hg. Essa interpretação é consistente com a existência de estados de energia discretos para o átomo de Hg. Supondo que o primeiro estado excita-

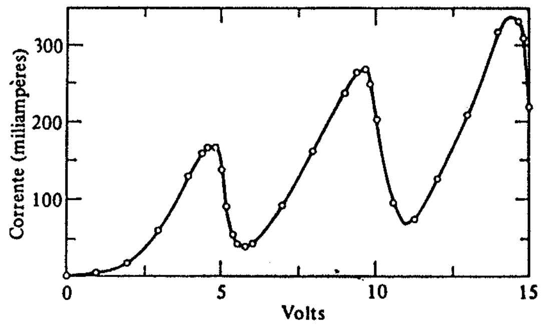


FIGURA 4-14. A corrente medida na experiência de Franck e Hertz em função da voltagem.

do do Hg tem energia 4,9 eV acima da do estado fundamental, um átomo de Hg simplesmente não seria capaz de receber energia dos elétrons que o bombardeiam, a menos que esses elétrons tenham ao menos 4,9 eV de energia.

Mas se a separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado fosse na realidade 4,9 eV, deveria haver uma linha no espectro de emissão do Hg correspondente à perda pelo átomo de 4,9 eV, ao sofrer uma transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental. Franck e Hertz descobriram que, quando a energia dos elétrons do feixe é menor do que 4,9 eV, não é emitida nenhuma linha espectral pelo vapor de Hg no tubo, e quando a energia não é mais que uns poucos elétrons-volt maior do que esse valor, apenas uma única linha é vista no espectro. Essa linha tem comprimento de onda 2536 Å, que corresponde exatamente a um fóton de energia 4,9 eV.

A experiência de Franck e Hertz forneceu evidências marcantes da quantização da energia dos átomos. Também forneceu um método para a medida direta das diferenças de energia entre

os estados quânticos de um átomo – as respostas aparecem no mostrador de um voltímetro! Quando a curva I contra V é estendida para voltagens maiores, são encontradas quedas adicionais. Algumas se devem a elétrons que excitam átomos até seu primeiro estado excitado em várias ocasiões diferentes no seu percurso de C até A; mas outras se devem à excitação até níveis mais altos e, a partir da posição dessas quedas, as diferenças de energia entre os estados mais excitados e o estado fundamental podem ser medidas diretamente.

Outro método experimental de determinação das separações entre os estados de energia de um átomo consiste em medir seu espectro atômico e depois construir empiricamente um conjunto de estados de energia que dariam tal espectro. Na prática isto é freqüentemente bem difícil de ser feito, já que o conjunto de linhas que constitui um espectro, bem como o conjunto de estados de energia, é geralmente muito complicado; no entanto, como todas as técnicas espectroscópicas, este método é muito preciso. Em todos os casos nos quais foram feitas determinações das separações entre os estados de energia de um dado átomo, usando essa técnica e a técnica de Franck e Hertz, obtiveram-se resultados em excelente concordância.

Para ilustrar a discussão precedente, mostramos na figura 4-15 uma representação consideravelmente simplificada dos estados de energia do Hg em termos de um diagrama de níveis de energia. As separações entre o estado fundamental e o primeiro e segundo estado excitados são conhecidas, a partir da experiência de Franck e Hertz: são 4,9 eV e 6,7 eV. Estes números podem ser confirmados, e de fato determinados com precisão muito maior, medindo-se os comprimentos de onda das duas linhas espectrais correspondentes às transições de um elétron no átomo de Hg desses dois estados para o estado fundamental. A energia $\mathcal{E} = -10{,}4$ eV, do estado fundamental em relação a um estado de energia total nula, não é determinada pela experiência de Franck e Hertz. No entanto ela pode ser obtida medindo-se o comprimento de onda da linha correspondente a uma transição de um elétron atômico de um estado de energia total nula ao estado fundamental. A energia $\mathcal{E}$ também pode ser medida medindo-se a energia que deve ser fornecida a um átomo de Hg de forma a fazer com que um de seus elétrons vá do estado fundamental a um estado de energia total nula. Como um elétron de energia total nula não está mais ligado ao átomo, $\mathcal{E}$ é a energia necessária para ionizar o átomo, e é então chamada *energia de ionização.*

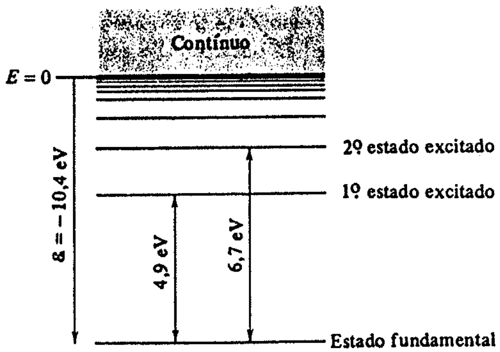


FIGURA 4-15. Um diagrama de níveis de energia para o mercúrio consideravelmente simplificado. Além do mais alto nível de energias discretas em $E = 0$ há um contínuo de níveis.

Acima do estado de maior energia discreta, em $E = 0$, estão os estados de energia do sistema constituído de um elétron não ligado e um átomo de Hg ionizado. *A energia total de um elétron não ligado (um elétron livre com $E > 0$) não é quantizada.* Portanto o elétron pode ter qualquer energia $E > 0$, e os estados de energia formam um contínuo. O elétron pode ser excitado de seu estado fundamental a um estado do contínuo se o átomo de Hg recebe uma energia maior do que 10,4 eV. Inversamente, é possível a um átomo de Hg ionizado a captura de um elétron livre para um de seus estados de energia quantizada do átomo neutro. Neste processo, será emitida radiação de freqüência superior ao limite da série correspondente a esse estado. O valor exato da freqüência depende da energia inicial E do elétron livre. Como E pode ter qualquer valor, o espectro de Hg deve ter um contínuo se estendendo além de todos os limites de série na direção das freqüências crescentes. Isto pode ser na realidade visto experimentalmente, embora com certa dificuldade. Estes comentários com relação ao contínuo de estados de energia para $E > 0$, e suas conseqüências, foram feitos com referência ao átomo de Hg, mas são igualmente válidos para todos os átomos.

4-9 INTERPRETAÇÃO DAS REGRAS DE QUANTIZAÇÃO

O sucesso do modelo de Bohr, medido por sua concordância com as experiências, foi certamente muito impressionante; mas só fez acentuar a natureza misteriosa dos postulados nos quais se baseava o modelo. Um dos maiores mistérios foi a questão da relação entre a quantização de Bohr do momento angular de um elétron se movendo sobre uma órbita circular e a quantização de Planck da energia total de um ente, como por exemplo um elétron, executando movimento harmônico simples. Em 1916, obteve-se uma melhor compreensão sobre o tema quando Wilson e Sommerfeld enunciaram um conjunto de regras para a quantização de qualquer sistema físico para o qual as coordenadas fossem funções periódicas do tempo. Essas regras incluíam tanto a quantização de Bohr como a de Planck como casos especiais. Também foram de grande utilidade na ampliação do campo de aplicabilidade da teoria quântica. Estas regras podem ser enunciadas da seguinte forma:

Para qualquer sistema físico no qual as coordenadas são funções periódicas do tempo, existe uma condição quântica para cada coordenada. Estas condições quânticas são

$$\oint p_q \, dq = n_q h \qquad (4\text{-}23)$$

onde q é uma das coordenadas, p_q é o momento associado a essa coordenada, n_q é um número quântico que toma apenas valores inteiros, e $\oint$ significa que a integração é tomada sobre um período da coordenada q.

O significado dessas regras pode ser ilustrado em termos de alguns exemplos específicos. Considere um oscilador harmônico simples a uma dimensão. Sua energia total pode ser escrita, em termos da posição e momento, como

$$E = K + V = \frac{p_x{}^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$$

ou

$$\frac{p_x^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/k} = 1$$

A integral de quantização $\oint p_x \, dx$ para a relação entre p_x e x imposta por essa equação é calculada mais facilmente se considerarmos uma interpretação geométrica. A relação entre x e p_x é a equação de uma elipse. Cada estado instantâneo do movimento do oscilador é representado por um ponto em um gráfico dessa equação em um espaço bidimensional com coordenadas p_x e x. Chamamos a esse espaço (o plano p-q) de *espaço de fase*, e o gráfico é um *diagrama de fase* do

oscilador linear, mostrado na figura 4-16. Durante um ciclo da oscilação, o ponto que representa a posição e o momento da partícula faz uma volta em torno da elipse. Os semi-eixos a e b da elipse $p_x^2/b^2 + x^2/a^2 = 1$ são, comparando com a nossa equação,

$$b = \sqrt{2mE} \quad \text{e} \quad a = \sqrt{2E/k}$$

A área de uma elipse é πab. Além disso, o valor da integral $\oint p_x\, dx$ é exatamente igual a essa área. (Para ver isto, observe que a integral sobre uma oscilação completa é igual a uma integral na qual o ponto representativo vai de $x = -a$ a $x = +a$ sobre a metade superior da elipse, mais uma integral na qual o ponto volta até $x = -a$ sobre a metade inferior. Na primeira integral, tanto p_x quanto dx são positivos, e essa integral vale o mesmo que a área delimitada pela metade superior e o eixo x; na segunda, tanto p_x quanto dx são negativos, de forma que o valor da integral é positivo e igual à área delimitada entre a metade inferior da elipse e o eixo x.) Portanto, obtemos

$$\oint p_x\, dx = \pi ab$$

No nosso caso

$$\oint p_x\, dx = \frac{2\pi E}{\sqrt{k/m}}$$

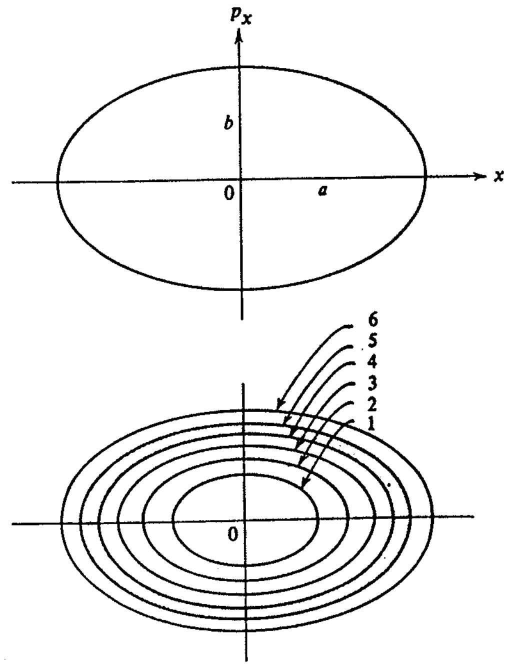


FIGURA 4-16. *Ao alto*: Um diagrama de fase do movimento de um ponto representativo para um oscilador harmônico simples linear. *Embaixo*: Os estados de energia possíveis do oscilador são representados por elipses cujas áreas no espaço de fase são dadas por nh. A região entre elipses adjacentes (por exemplo, a área sombreada) tem área h.

mas

$$\sqrt{k/m} = 2\pi\nu$$

onde ν é a freqüência da oscilação, de forma que

$$\oint p_x\, dx = E/\nu$$

Se usarmos (4-23), a regra de quantização de Wilson-Sommerfeld, temos

$$\oint p_x\, dx = E/\nu = n_x h \equiv nh$$

ou

$$E = nh\nu$$

que é idêntica à lei de quantização de Planck.

Observe que os estados possíveis da oscilação são representados por uma série de elipses no espaço de fase, sendo a área subtendida entre duas elipses sucessivas sempre h (vide figura 4-16). Novamente vemos que a situação clássica corresponde a $h \to 0$, sendo possíveis todos os valores de E e portanto todas as elipses, *se* isto fosse verdade. A grandeza $\oint p_x\, dx$ é por vezes chamada uma *integral de fase*; na física clássica, ela é a integral da grandeza dinâmica chamada *ação*, sobre uma oscilação do movimento. Portanto, a quantização da energia de Planck é equivalente à *quantização da ação*.

Também podemos deduzir a quantização de Bohr para o momento angular a partir da regra de Wilson-Sommerfeld, (4-23). Um elétron se movendo em uma órbita circular de raio r tem um momento angular constante, $mvr = L$. A coordenada angular é θ, uma função periódica do tempo. Isto é, θ contra t é uma função "dente de serra", crescendo linearmente de 0 a 2π rad em um período e repetindo esta forma em cada período subseqüente. A regra de quantização

$$\oint p_q\, dq = n_q h$$

fica, neste caso,

$$\oint L\, d\theta = nh$$

e

$$\oint L\, d\theta = L\int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi L$$

de modo que

$$2\pi L = nh$$

ou

$$L = nh/2\pi \equiv n\hbar$$

que é a lei de quantização de Bohr.

Uma interpretação mais física da regra de quantização de Bohr foi dada em 1924 por de Broglie. A quantização de Bohr para o momento angular pode ser escrita em (4-15) como

$$mvr = pr = nh/2\pi \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

onde p é o momento de um elétron em uma órbita possível de raio r. Se substituirmos nessa equação a expressão para p em termos do comprimento de onda de de Broglie correspondente

$$p = h/\lambda$$

a equação de Bohr fica

$$hr/\lambda = nh/2\pi$$

ou

$$2\pi r = n\lambda \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{4-24}$$

Portanto, *as orbitas possíveis são aquelas nas quais a circunferência da órbita pode conter exatamente um número inteiro de comprimentos de onda de de Broglie.*

Imagine o elétron se movendo em uma órbita circular com velocidade constante, e a onda associada acompanhando o elétron. A onda, de comprimento de onda λ, envolve então repetidas vezes a órbita circular. A onda resultante que é produzida terá intensidade nula em todo ponto, a menos que ela tenha a mesma fase em todas as suas passagens por cada ponto. Se as ondas em cada passagem estiverem exatamente em fase, elas se superpõem perfeitamente em órbitas que contêm números inteiros de comprimentos de onda de de Broglie, como é ilustrado na figura 4-17. Mas a condição para que isso aconteça é exatamente que (4-24) seja satisfeita. Se essa equação fosse violada, então em um grande número de passagens as ondas sofreriam interferências mútuas de uma forma tal que sua intensidade média seria zero. Como se supõe que a intensidade média das ondas, Ψ^2, é uma medida de onde a partícula está localizada, um elétron não poderia ser encontrado em uma tal órbita, na qual a intensidade média das ondas fosse nula.

Este modelo ondulatório não dava a idéia de movimento progressivo. Pelo contrário, sugeria ondas estacionárias, como em uma corda esticada de um dado comprimento. Em uma corda esticada, apenas certos comprimentos de onda, ou freqüências de vibração, são possíveis. A partir da excitação desses modos, a vibração se propaga indefinidamente, caso não haja amortecimento. Para obter ondas estacionárias, entretanto, precisamos de ondas de igual amplitude que se propaguem em sentidos opostos. Para o átomo, essa imposição é presumivelmente satisfeita pelo fato de que o elétron pode percorrer a órbita em qualquer sentido e ainda ter o valor do momento angular exigido por Bohr. A interpretação de ondas estacionárias de de Broglie, ilustrada na figura 4-17, nos fornece portanto uma base satisfatória para a regra de quantização de Bohr, e, para este caso, da regra mais geral de Wilson-Sommerfeld.

Há um outro exemplo de um sistema para o qual a origem da regra de quantização de Wilson-Sommerfeld pode ser compreendida em termos da exigência *de que as ondas de de Broglie associadas a uma partícula em movimento periódico constituam um conjunto de ondas estacionárias.* Consideremos uma partícula que se move livremente sobre o eixo x desde $x = -a/2$ até $x = +a/2$, mas que não penetra nas regiões além desses limites. Este sistema pode ser imaginado como representando aproximadamente o movimento de um elétron de condução em um pedaço unidimensional de metal que se estende de $-a/2$ a $+a/2$. A partícula oscila entre os dois

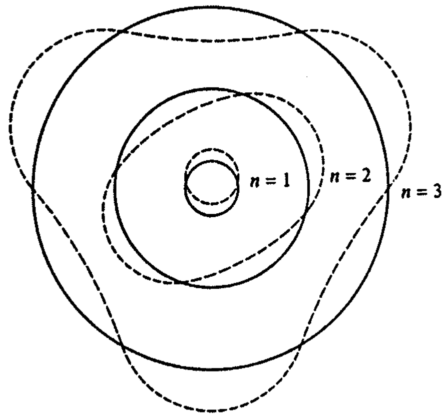


FIGURA 4-17. Ilustração das ondas de de Broglie estacionárias, feita para as três primeiras órbitas de Bohr. A posição dos nós pode, evidentemente, ser em qualquer ponto da órbita, desde que seus espaçamentos sejam como mostrado.

extremos da região com momento p_x que muda de sinal ao chegar ao extremo, mas mantém um módulo constante p. Então a equação de Wilson-Sommerfeld pode ser escrita como

$$\oint p_x \, dx = p \oint dx = p2a = nh$$

ou

$$n\frac{h}{p} = 2a \tag{4-25}$$

Mas h/p é exatamente o comprimento de onda de de Broglie λ da partícula, de forma que temos

$$n\lambda = 2a$$

Portanto, a distância percorrida pela partícula em cada oscilação completa corresponde a exatamente um número inteiro de comprimentos de onda de de Broglie, e isto faz com que as ondas associadas a diferentes oscilações estejam em fase e formem uma onda estacionária.

Veremos nos próximos capítulos que as propriedades das ondas estacionárias são igualmente importantes nas condições de quantização da mecânica de Schroedinger. E as características independentes do tempo da onda estacionária associada a um elétron no estado fundamental de um átomo tornarão possível a compreensão de forma simples da questão fundamental de por que o elétron não emite radiação eletromagnética e não se move em espiral para dentro do núcleo.

4-10 O MODELO DE SOMMERFELD

Uma das aplicações importantes das regras de quantização de Wilson-Sommerfeld é o caso de um átomo de hidrogênio no qual se supõe que o elétron possa se mover em órbitas *elípticas*. Isto foi feito por Sommerfeld, em uma tentativa de explicação da *estrutura fina* do espectro do hidrogênio. A estrutura fina é uma separação das linhas espectrais em várias componentes diferentes, que é encontrada em todos os espectros atômicos. Pode ser observada apenas se usarmos

equipamento de resolução muito grande, já que a separação, em termos de número de onda entre as componentes adjacentes de uma única linha espectral, é da ordem de 10^{-4} vezes a separação entre as linhas adjacentes. De acordo com o modelo de Bohr, isto deve significar que o que tínhamos pensado ser um único estado de energia do átomo de hidrogênio consiste na realidade de vários estados que têm energias muito próximas.

Sommerfeld inicialmente calculou o tamanho e a forma das possíveis órbitas elípticas, bem como a energia total de um elétron se movendo em uma dessas órbitas, usando as fórmulas da mecânica clássica. Descrevendo o movimento em termos das coordenadas polares r e θ, ele aplicou as duas condições de quantização

$$\oint L\, d\theta = n_\theta h$$

$$\oint p_r\, dr = n_r h$$

A primeira condição dá a mesma restrição para o momento angular orbital

$$L = n_\theta \hbar \qquad n_\theta = 1, 2, 3, \ldots$$

que era obtida para a teoria da órbita circular. A segunda condição (que não era aplicável no caso limite de órbitas puramente circulares) leva à seguinte relação entre L e a/b, a razão entre o semi-eixo maior e o semi-eixo menor da elipse,

$$L(a/b - 1) = n_r \hbar \qquad n_r = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

Aplicando a condição de estabilidade mecânica análoga a (4-14), obtemos uma terceira equação. Dessas equações, Sommerfeld calculou os semi-eixos maior e menor a e b, que dão a forma e o tamanho das órbitas elípticas e também a energia total E de um elétron nessa órbita. Os resultados são

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{\mu Z e^2} \tag{4-26a}$$

$$b = a\frac{n_\theta}{n} \tag{4-26b}$$

$$E = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2\hbar^2} \tag{4-26c}$$

onde μ é a massa reduzida do elétron, e onde o número quântico n é definido por

$$n \equiv n_\theta + n_r$$

Como $n_\theta = 1, 2, 3, \ldots$ e $n_r = 0, 1, 2, 3, \ldots$, n pode tomar os valores

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots$$

Para um dado valor de n, n_θ pode tomar apenas os valores

$$n_\theta = 1, 2, 3, \ldots, n$$

O número inteiro n é chamado *número quântico principal*, e n_θ é chamado *número quântico azimutal*.

A equação (4-26b) mostra que a forma da órbita (a razão entre os semi-eixos maior e menor) é determinada pela razão entre n_θ e n. Para $n_\theta = n$ as órbitas são círculos de raio a. Observe que a equação que dá a em termos de n é idêntica a (4-16), a equação que dá os raios das órbitas circulares de Bohr. (Lembre que se levamos em conta o efeito da massa nuclear, temos μ em vez de m em (4-16).) A figura 4-18 mostra, em escala, as órbitas possíveis correspondentes aos três primeiros valores do número quântico principal. Correspondendo a cada valor do número quântico principal n há n diferentes órbitas possíveis. Uma destas, a órbita circular, é exatamente a órbita descrita pelo modelo de Bohr original. As outras são elípticas. Mas apesar das diferentes trajetórias de um elétron nas diferentes órbitas possíveis para um dado n, (4-26c) nos dá que a energia total do elétron é a mesma. A energia total do elétron depende apenas de n. As várias órbitas caracterizadas por um mesmo valor de n são ditas *degeneradas*. As energias de diferentes estados se "degeneram" em uma mesma energia total.

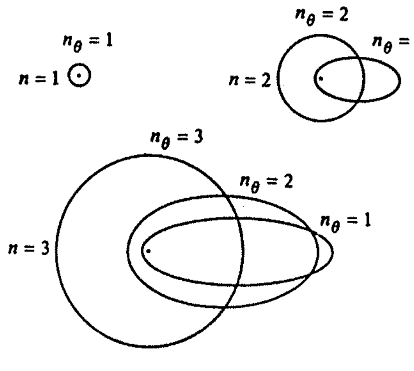


FIGURA 4-18. Algumas órbitas elípticas de Bohr-Sommerfeld. O núcleo está localizado no foco comum das elipses, indicado pelo ponto.

Esta degenerescência na energia total de um elétron, devida à existência de órbitas de formas diferentes mas com o mesmo n, é resultado de um equilíbrio muito delicado entre a energia potencial e cinética, que é característico do tratamento por métodos da mecânica clássica da força coulombiana inversamente proporcional ao quadrado da distância. Exatamente o mesmo fenômeno é encontrado no movimento de satélites ou de planetas, que é governado pela força gravitacional inversamente proporcional ao quadrado da distância. Por exemplo, um satélite pode ser lançado em qualquer uma de toda uma família de órbitas elípticas, todas correspondendo à mesma energia total e com o mesmo semi-eixo maior. Evidentemente não há efetivamente quantização dos parâmetros da órbita nesses casos macroscópicos, mas do ponto de vista da degenerescência, elas são completamente análogas ao caso de um átomo de hidrogênio.

Sommerfeld "removeu a degenerescência" do átomo de hidrogênio tratando, em seguida, o problema *relativisticamente*. Na discussão que segue (4-17), mostramos que, para um elétron em um átomo de hidrogênio, $v/c \simeq 10^{-2}$ ou menos. Portanto, esperaríamos que as correções relativísticas para a energia total, devidas à variação relativística da massa do elétron, que é da ordem de $(v/c)^2$, serão apenas da ordem de 10^{-4}; no entanto, esta é exatamente a ordem de grandeza da separação dos estados de energia do hidrogênio que seria necessária para explicar a estrutura fina de seu espectro. O tamanho real da correção depende da velocidade média do elétron que, por sua vez, depende da excentricidade da órbita. Após um cálculo, que não será re-

produzido aqui por ser muito tedioso, Sommerfeld mostrou que a energia total de um elétron em uma órbita caracterizada pelos números quânticos n e n_θ é igual a

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2n^2\hbar^2}\left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n}\left(\frac{1}{n_\theta} - \frac{3}{4n}\right)\right] \tag{4-27a}$$

A quantidade α é um número puro, chamado *constante de estrutura fina.* Seu valor é

$$\alpha \equiv \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{\hbar c} = 7{,}297 \times 10^{-3} \simeq \frac{1}{137} \tag{4-27b}$$

Na figura 4-19, representamos alguns dos primeiros estados de energia do átomo de hidrogênio em termos de um diagrama de níveis de energia. A separação entre os vários níveis com um valor comum de n foi grandemente exagerada, para ficar mais clara. Setas indicam transições entre os vários estados de energia que produzem as linhas do espectro atômico. Linhas correspondentes às transições representadas pelas setas sólidas são observadas no espectro do hidrogênio. Os comprimentos de onda dessas linhas estão em ótima concordância com as previsões obtidas de (4-27a).

No entanto, as linhas correspondentes às transições representadas pelas setas tracejadas da figura 4-19 não são encontradas no espectro. As transições correspondentes não ocorrem. Uma observação da figura mostrará que as transições ocorrem apenas se

$$n_{\theta_i} - n_{\theta_f} = \pm 1 \tag{4-28}$$

Isto é chamado uma *regra de seleção*. Ela seleciona, de todas as transições, quais as que realmente ocorrem.

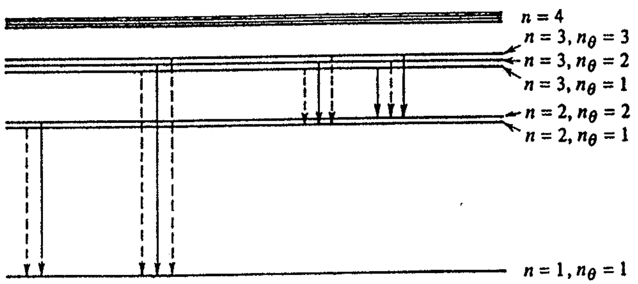


FIGURA 4-19. A separação de estrutura fina de alguns níveis de energia do átomo de hidrogênio. A separação é bastante exagerada. Transições que produzem as linhas observadas no espectro do hidrogênio são indicadas por setas sólidas.

4-11 O PRINCÍPIO DA CORRESPONDÊNCIA

Uma justificativa para as regras de seleção pode às vezes ser obtida com auxílio de um postulado auxiliar, conhecido como o *princípio da correspondência*. Este princípio, enunciado por Bohr em 1923, consiste de duas partes:

1. *As previsões da teoria quântica para o comportamento de qualquer sistema físico devem corresponder às previsões da física clássica no limite no qual os números quânticos que especificam o estado de um sistema se tornam muito grandes.*

2. *Uma regra de seleção é válida para todos os números quânticos possíveis. Portanto, todas as regras de seleção que são necessárias para obter a correspondência exigida no limite clássico (n grande) também se aplicam no limite quântico (n pequeno).*

Em relação à primeira parte, é óbvio que a teoria quântica deve corresponder à teoria clássica no limite em que o sistema se comporta classicamente. A única questão é: onde está o limite clássico? A hipótese feita por Bohr é de que o limite clássico será sempre encontrado no limite de grandes números quânticos. Ao fazer essa hipótese, ele foi guiado por certas evidências existentes na época. Por exemplo, a teoria de Rayleigh-Jeans clássica do espectro de corpo negro está de acordo com a experiência no limite de pequenos ν. Como a teoria quântica de Planck está de acordo com a experiência para todo ν, vemos que a correspondência entre as teorias quântica e clássica é encontrada, nesse caso, no limite de pequenos ν. Mas é fácil ver que à medida que ν diminui, o valor médio $\bar{n}$ do número quântico que especifica o estado de energia das ondas eletromagnéticas do corpo negro de freqüência ν ficará grande. (Como $\mathcal{E} = nh\nu$, temos $\bar{\mathcal{E}} = \bar{n}h\nu$. Mas quando $\nu \to 0$, $\bar{\mathcal{E}} \to kT$, de forma que, nesse limite, $\bar{n}h\nu = kT$, que é uma constante. Portanto $\bar{n} \to \infty$ quando $\nu \to 0$ no limite clássico. Observe também que se fixamos ν na relação $\bar{n}h\nu = kT$ = constante, e tomamos $h \to 0$ como freqüentemente fazemos ao considerar o limite clássico, achamos novamente $\bar{n} \to \infty$ nesse limite.) A segunda parte do princípio da correspondência era puramente uma hipótese, mas certamente uma hipótese razoável.

Vamos ilustrar o princípio da correspondência aplicando-o a um oscilador harmônico simples, tal como um pêndulo oscilando com freqüência ν. Uma previsão da teoria quântica para esse sistema é que os estados de energia possíveis são dados por $E = nh\nu$. Na discussão do Capítulo 1, vimos que, no limite de grandes n, essa previsão não discorda do que sabemos realmente a respeito dos estados de energia de um pêndulo clássico. No caso de um oscilador harmônico simples, as teorias quântica e clássica são correspondentes para $n \to \infty$, pelo menos no que diz respeito aos estados de energia. A seguir, suponhamos que o pêndulo esteja carregado eletricamente, de forma que possamos comparar as previsões das duas teorias em relação à emissão e absorção de radiação eletromagnética por um sistema desse tipo. Classicamente, o sistema emitiria radiação devido ao movimento acelerado da carga e à freqüência da radiação emitida seria exatamente ν. De acordo com a física quântica, é emitida radiação como conseqüência da transição do sistema de um estado quântico n_i para um estado quântico n_f. A energia emitida em tal transição é igual a $E_i - E_f = (n_i - n_f)h\nu$. Essa energia é carregada por um fóton de freqüência $(E_i - E_f)/h = (n_i - n_f)\nu$. Portanto, para obter a correspondência entre as previsões clássica e quântica para a freqüência da radiação emitida, devemos exigir que a regra de seleção $n_i - n_f = 1$ seja válida no limite clássico de grandes n. Um argumento semelhante em relação à absorção de radiação pelo pêndulo carregado mostra que no limite clássico também há possibilidade de uma transição na qual $n_i - n_f = -1$. A validade dessas regras de seleção no limite quântico de pequenos n pode ser testada, investigando-se o espectro da radiação emitida por uma molécula diatômica vibrando. Os estados de energia vibracional para um sistema desse tipo são exatamente os de um oscilador harmônico simples, pois a força que leva à separação de equilíbrio dos dois átomos tem a mesma forma que uma força restauradora harmônica. A partir do espectro vibracional, pode ser determinado que a regra de seleção $n_i - n_f = \pm 1$ é vale no limite de pequenos números quânticos, em acordo com a segunda parte do princípio da correspondência.

Uma série de outras regras de seleção foi descoberta empiricamente na análise de espectros moleculares e atômicos. Às vezes, mas nem sempre, é possível entender essas regras de seleção em termos de um argumento que utiliza o princípio da correspondência.

EXEMPLO 4-11

Aplique o princípio da correspondência para a radiação do átomo de hidrogênio no limite clássico.

A freqüência de revolução ν_0 de um elétron em uma órbita de Bohr segue de (4-16) e (4-17), e é dada por

$$\nu_0 = \frac{v}{2\pi r} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3}\frac{2}{n^3}$$

De acordo com a física clássica, a freqüência da luz emitida nesse caso é igual a ν_0, a freqüência de revolução.

A física quântica prevê que a freqüência ν da luz emitida é, de (4-19),

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c\kappa = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3}\left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right]$$

Mas, se isto deve ser igual a ν_0, devemos ter $n_i - n_f = 1$, como uma regra de seleção para grandes números quânticos. Para verificar isso, fazemos $n_i - n_f = 1$ e obtemos

$$\nu = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3}\left[\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2}\right] = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3}\left[\frac{2n-1}{(n-1)^2 n^2}\right]$$

onde $n_i = n$ e $n_f = n - 1$. Então, se $n \to \infty$, a expressão entre colchetes acima tende a $2/n^3$, de forma que $\nu \to \nu_0$ quando $n \to \infty$.

Na tabela 4-2 ilustramos a correspondência para n grande. ▲

TABELA 4-2 O Princípio da Correspondência para o Hidrogênio

n	ν_0	ν	Diferença %
5	$5{,}26 \times 10^{13}$	$7{,}38 \times 10^{13}$	29
10	$6{,}57 \times 10^{12}$	$7{,}72 \times 10^{12}$	14
100	$6{,}578 \times 10^{9}$	$6{,}677 \times 10^{9}$	1,5
1.000	$6{,}5779 \times 10^{6}$	$6{,}5878 \times 10^{6}$	0,15
10.000	$6{,}5779 \times 10^{3}$	$6{,}5789 \times 10^{3}$	0,015

É interessante notar que embora ambas as partes do princípio da correspondência sejam compatíveis com os resultados experimentais para o oscilador harmônico simples, apenas a primeira parte é compatível com a experiência para o átomo de hidrogênio, considerada no exemplo precedente. Isto porque a experiência nos mostra que a regra de seleção $n_i - n_f = 1$, que era necessária para satisfazer à primeira parte do princípio para n grande, *não* se aplica ao átomo de hidrogênio para n pequeno. Observam-se transições ocorrendo entre estados com n pequeno nas quais os números quânticos diferem por um valor maior do que um. Isto ilustra o fato de que a antiga teoria quântica nem sempre pode ser posta em acordo com as experiências, por mais que a modifiquemos.

4-12 UMA CRÍTICA À ANTIGA TEORIA QUÂNTICA

Nos quatro últimos capítulos, discutimos alguns dos desenvolvimentos que levaram à moderna mecânica quântica. A esses desenvolvimentos nos referimos agora como à *antiga teoria quântica*. Em vários aspectos essa teoria foi muito bem sucedida, até mais do que deve ser aparente para o estudante, porque não mencionamos uma série de aplicações bem sucedidas dela a fenômenos, tais como ao calor calorífico de sólidos a baixas temperaturas, que eram inexplicáveis em termos das teorias clássicas. No entanto, a antiga teoria quântica certamente não está livre de críticas. Para completar nossa descrição dessa teoria, devemos indicar alguns de seus aspectos indesejáveis:

1. A teoria só nos diz como tratar sistemas que sejam periódicos, usando as regras de quantização de Wilson-Sommerfeld, mas há muitos sistemas físicos interessantes que não são periódicos. E o número de sistemas periódicos para os quais pode ser encontrada uma base física para essas regras na relação de de Broglie é muito pequeno.

2. Embora a teoria nos diga como calcular as energias dos estados possíveis de certos sistemas, e a freqüência dos fótons emitidos ou absorvidos quando um sistema sofre uma transição entre estados possíveis, ela não nos diz como calcular a *taxa* (número médio de transições por segundo) com que essas transições ocorrem. Por exemplo, ela não nos diz como calcular a intensidade das linhas espectrais. E também vimos que a teoria nem sempre pode nos dizer quais as transições que observamos ocorrer, e quais não.

3. Quando aplicada a átomos, a teoria é na realidade bem sucedida apenas para átomos de um elétron. Os elementos alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) podem ser tratados de forma aproximada, mas apenas porque eles são, sob muitos aspectos, similares a um átomo de um elétron. A teoria falha clamorosamente mesmo quando aplicada ao átomo do He neutro, que contém apenas dois elétrons.

4. Finalmente deveríamos mencionar a crítica subjetiva de que toda a teoria parece de alguma forma não ter coerência – ser intelectualmente insatisfatória.

Foi observado por todos os físicos envolvidos no problema que algumas destas objeções eram realmente de natureza bastante fundamental, e foi gasto muito esforço em tentativas de desenvolvimento de uma teoria quântica livre destas e outras objeções. O esforço foi bem recompensado: Em 1925 Erwin Schroedinger desenvolveu sua teoria da *mecânica quântica*. Embora seja uma generalização do postulado de de Broglie, a teoria de Schroedinger é sob alguns aspectos bem diferente da velha teoria quântica. Por exemplo, o modelo da estrutura atômica fornecida pela mecânica quântica é a antítese do modelo usado na antiga teoria quântica, de elétrons se movendo em órbitas bem definidas. No entanto, a antiga teoria quântica é ainda freqüentemente utilizada como uma primeira aproximação à descrição mais precisa dos fenômenos quânticos, dada pela mecânica quântica. A razão para isto é que a antiga teoria quântica é freqüentemente capaz de dar resultados numericamente corretos com processos matemáticos consideravelmente menos complicados do que os utilizados na mecânica quântica, e que a antiga teoria quântica é freqüentemente útil para visualização de processos que dificilmente são visualizáveis em termos da linguagem bem abstrata da mecânica quântica.

QUESTÕES

1. Em uma colisão de uma partícula α com um elétron, quais são as considerações gerais que limitam a transferência de momento? O fato da força ser coulombiana tem algum papel em relação a isto?

2. Em que o átomo de Thomson difere de uma distribuição aleatória de prótons e elétrons em uma região esférica?

3. Faça uma lista das objeções ao modelo atômico de Thomson.

4. Por que especificamos que a folha deve ser fina em experiências que visam verificar a fórmula do espalhamento de Rutherford?

5. O espalhamento de partículas α em ângulos muito pequenos não está de acordo com a fórmula de Rutherford para esses ângulos. Explique.

6. Em que a dedução de (4-3), que dá a trajetória de uma partícula que se move sob ação de uma força coulombiana repulsiva proporcional ao inverso do quadrado da distância, difere da dedução da trajetória de um planeta que se move sob influência do campo gravitacional do sol?

7. Uma seção de choque diferencial de espalhamento, definida como em (4-8), poderia ser usada para descrever o espalhamento de partículas α em ângulos muito pequenos?

8. Bohr postulou a quantização da energia? O que ele postulou?

9. Para as órbitas do átomo de hidrogênio de Bohr, a energia potencial é negativa e maior em módulo do que a energia cinética. O que isto implica?

10. Se precisássemos calcular apenas as linhas de absorção no espectro do hidrogênio, como você modificaria (4-19) para obtê-las?

11. Ao emitir um fóton, o átomo de hidrogênio recua de forma a que haja conservação do momento. Explique por que a energia do fóton emitido é menor do que a diferença de energia entre os níveis de energia envolvidos no processo de emissão.

12. Um átomo de hidrogênio pode absorver um fóton cuja energia exceda sua energia de ligação, 13,6 eV?

13. É possível obter um espectro de emissão contínuo para o hidrogênio?

14. Qual a energia mínima que deve ter um fóton para que tenha início o efeito fotoelétrico em gás hidrogênio? (Cuidado!)

15. Você esperaria ver todas as linhas do hidrogênio atômico caso este gás fosse excitado por elétrons de energia 13,6 eV? Explique.

16. Suponha que a aniquilação elétron-pósitron ocorra a partir do estado fundamental do positrônio. Se isso acontece, como altera as energias dos raios γ do decaimento de dois fótons, calculadas no Capítulo 2, onde ignoramos o sistema ligado?

17. A energia de ionização do deutério é diferente da do hidrogênio? Explique.

18. Por que as "quedas" na curva de corrente *versus* voltagem de Franck e Hertz – figura 4-14 – não são bem definidas (isto é, abruptas)?

19. O pico na figura 4-14 exatamente abaixo de 10 eV se deve a duas excitações consecutivas do primeiro estado excitado do mercúrio ou a uma excitação do segundo estado excitado?

20. Em que exemplos de degenerescência, na física clássica, além do movimento planetário, você pode pensar?

21. A constante de estrutura fina α é adimensional, relacionando e, h e c, três das constantes fundamentais da física. Alguma outra combinação dessas constantes (excluídas as potências da mesma combinação, obviamente) é adimensional?

22. Como pode ser aplicado o princípio da correspondência ao diagrama de fase de um oscilador linear como o da figura 4-16?

23. De acordo com a mecânica clássica, um elétron deve sempre poder se mover em um átomo com qualquer momento angular. Entretanto, de acordo com a teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio, o momento angular é quantizado: $L = nh/2\pi$. O princípio da correspondência pode reconciliar essas duas afirmações?

PROBLEMAS

1. Mostre que, para um átomo de Thomson, um elétron que se move em uma órbita circular estável gira com a mesma freqüência que teria caso oscilasse ao longo de um diâmetro em torno do centro.

2. Qual deve ser o raio, no modelo de Thomson, de um átomo de um elétron para que ele irradie uma linha espectral de comprimento de onda $\lambda = 6000$ Å? Comente seu resultado.

3. (a) Uma partícula α com velocidade inicial v colide com um elétron livre em repouso. Mostre que, se supomos que a massa da partícula α é de cerca de 74000 vezes a massa do elétron, a deflexão máxima da partícula α é de aproximadamente 10^{-4} rad. (b) Mostre que a deflexão máxima de uma partícula α que interage com a carga positiva de um átomo de Thomson de raio 1,0 Å é também de cerca de 10^{-4} rad. Portanto, justifique por que $\theta \lesssim 10^{-4}$ rad para o espalhamento de uma partícula α por um átomo de Thomson.

4. Deduza (4-5), que relaciona a distância de maior aproximação e o parâmetro de impacto com o ângulo de espalhamento.

5. Uma partícula α de 5,30 MeV é espalhada em um ângulo de 60° ao atravessar uma folha fina de ouro. Calcule (a) a distância de maior aproximação, D, para uma colisão frontal, e (b) o parâmetro de impacto, b, correspondente ao espalhamento em 60°.

6. Qual é a distância de maior aproximação de uma partícula α com 5,30 MeV a um núcleo de cobre em uma colisão frontal?

7. Mostre que o número de partículas α espalhadas em um ângulo Θ ou maior no espalhamento de Rutherford é

$$\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \pi I \rho t \left(\frac{zZe^2}{Mv^2}\right)^2 \operatorname{cotg}^2 (\Theta/2)$$

8. A fração de *prótons* com 6,0 MeV espalhados por uma folha fina de ouro, cuja densidade é 19,3 g/cm³, a partir de um feixe incidente, em uma região onde os ângulos de espalhamento são maiores que 60° é igual a $2{,}0 \times 10^{-5}$. Calcule a espessura da folha de ouro, usando os resultados do problema anterior.

9. Um feixe de partículas α, com energia cinética 5,30 MeV e intensidade 10^4 partículas por segundo, incide segundo a normal sobre uma folha de ouro de densidade 19,3 g/cm³, peso atômico 197, e espessura $1{,}0 \times 10^{-5}$ cm. Um contador de partículas α de área 1,0 cm² é colocado a 10 cm de distância da folha. Se Θ é o ângulo entre o feixe incidente e uma linha que vai do centro da folha ao centro do contador, use a seção de choque diferencial de espalhamento de Rutherford (4-9) para obter o número de contagens por hora para $\Theta = 10°$ e $\Theta = 45°$. O número atômico do ouro é 79.

10. No problema anterior, substituímos a folha de ouro por uma folha de cobre de densidade 8,9 g/cm³, peso atômico 63,6 e espessura $1{,}0 \times 10^{-5}$ cm. Quando $\Theta = 10°$ obtemos 820 contagens por hora. Qual é o número atômico do cobre?

11. Mostre que a constante de Planck tem dimensões de momento angular.

12. Compare a atração gravitacional entre um elétron e um próton no estado fundamental de um átomo de hidrogênio com a atração coulombiana entre eles. Temos razão ao ignorar a força gravitacional?

13. Mostre que a freqüência de revolução de um elétron no modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio é dada por $\nu = 2|E|/hn$, onde E é a energia total do elétron.

14. Mostre que para todas as órbitas de Bohr as razões entre o momento de dipolo magnético da órbita do elétron e o momento angular orbital têm o mesmo valor.

15. (a) Mostre que no estado fundamental do átomo de hidrogênio a velocidade do elétron pode ser escrita como $v = \alpha c$, onde α é a constante de estrutura fina. (b) A partir do valor de α, o que você pode concluir a respeito do fato de desprezarmos os efeitos relativísticos nos cálculos de Bohr?

16. Quais são a energia, momento e comprimento de onda de um fóton emitido por um átomo de hidrogênio ao fazer uma transição direta de um estado excitado com $n = 10$ para o estado fundamental? Obtenha a velocidade de recuo do átomo de hidrogênio neste processo.

17. (a) Usando a fórmula de Bohr, calcule os três maiores comprimentos de onda da série de Balmer. (b) Entre que limites de comprimento de onda está a série de Balmer?

18. Calcule o menor comprimento de onda da série de Lyman, da série de Paschen e da série de Pfund para o hidrogênio. Em qual região do espectro eletromagnético está cada uma?

19. No estado fundamental do átomo de hidrogênio, segundo o modelo de Bohr, quais são (a) o número quântico, (b) o raio da órbita, (c) o momento angular, (d) o momento, (e) a velocidade angular, (f) a velocidade linear, (g) a força sobre o elétron, (h) a aceleração do elétron, (i) a energia cinética, (j) a energia potencial e (k) a energia total? Como variam as grandezas (b) e (k) em função do número quântico?

20. Quanta energia é necessária para remover um elétron de um átomo de hidrogênio em um estado com $n = 8$?

21. Um átomo de hidrogênio é excitado de um estado com $n = 1$ até um com $n = 4$. (a) Calcule a energia que deve ser absorvida pelo átomo. (b) Calcule e trace sobre um diagrama de níveis de energia as energias dos diferentes fótons que serão emitidos se o átomo voltar a seu estado $n = 1$. (c) Calcule a velocidade de recuo do átomo de hidrogênio, ao fazer uma transição de $n = 4$ a $n = 1$ em um único salto quântico, supondo que ele está inicialmente em repouso.

22. Um átomo de hidrogênio com energia de ligação (a energia necessária para remover um elétron) de 0,85 eV sofre uma transição para um estado com energia de excitação (a dife-

rença de energias entre este estado e o fundamental) de 10,2 eV. (a) Ache a energia do fóton emitido. (b) Mostre essa transição em um diagrama de níveis de energia para o hidrogênio, designando os números quânticos apropriados.

23. Mostre, em um diagrama de níveis de energia para o hidrogênio, os números quânticos que correspondem a uma transição na qual o comprimento de onda do fóton emitido é 1216 Å.

24. (a) Mostre que quando a energia cinética de recuo do átomo, $p^2/2M$, é levada em conta, a freqüência de um fóton emitido em uma transição entre dois níveis atômicos cuja diferença de energia é ΔE fica reduzida a aproximadamente $(1 - \Delta E/2Mc^2)$. (Sugestão: O momento de recuo é $p = h\nu/c$.) (b) Compare o comprimento de onda da luz emitida por um átomo de hidrogênio na transição dos estados 3 → 1, quando se leva em conta o recuo no cálculo do comprimento de onda, e quando não se leva em conta esse recuo.

25. Qual é o comprimento de onda do fóton de maior energia que pode ser emitido por um átomo muônico com $Z = 1$?

26. Aplique o modelo de Bohr a um átomo de hélio ionizado, isto é, a um átomo de hélio do qual um elétron foi removido. Que relações existem entre esse espectro e o espectro do hidrogênio?

27. Usando o modelo de Bohr, calcule a energia necessária para remover um elétron de um átomo de hélio ionizado.

28. Em uma experiência do tipo da de Franck e Hertz, bombardeia-se hidrogênio atômico com elétrons, e obtêm-se os potenciais de excitação em 10,21 V e 12,10 V. (a) Explique a observação de que três linhas diferentes de emissão espectral acompanham essas excitações. (Sugestão: Trace um diagrama de níveis de energia.) (b) Suponha agora que as diferenças de energia podem ser expressas como $h\nu$ e obtenha os três valores possíveis de ν. (c) Suponha que ν é a freqüência da radiação emitida e determine os comprimentos de onda das linhas espectrais observadas.

29. Suponha, na experiência de Franck e Hertz, que a energia eletromagnética emitida por um átomo de Hg, devido à absorção de energia de elétrons com 4,9 eV, é igual a $h\nu$, onde ν é a freqüência correspondente à linha de ressonância do mercúrio, 2536 Å. Calcule o valor de h de acordo com a experiência de Franck e Hertz e compare com o valor obtido por Planck.

30. O comprimento de onda da radiação emitida por um íon de hélio He^+ é praticamente igual ao da linha H_α (a primeira linha da série de Balmer). (a) Entre quais estados (valores de n) ocorre a transição no íon de hélio? (b) O comprimento de onda é maior ou menor do que o da linha H_α? (c) Calcule a diferença entre os comprimentos de onda.

31. Em estrelas, encontra-se a série de Pickering no espectro do He^+. Ela é emitida quando o elétron no He^+ salta para o nível com $n = 4$ a partir de níveis de maior energia. (a) Enuncie a fórmula exata dos comprimentos de onda das linhas que pertencem a essa série. (b) Em qual região do espectro está essa série? (c) Ache o comprimento de onda do limite da série. (d) Ache o potencial de ionização, se o He^+ estiver no estado fundamental, em elétrons-volt.

32. Supondo que se pode colocar uma quantidade de hidrogênio com número de massa três (o trítio) suficiente para exames espectroscópicos em um tubo contendo hidrogênio comum, determine a separação entre a primeira linha da série de Balmer para o hidrogênio normal e a que seria observada. Expresse o resultado como uma diferença de comprimentos de onda.

33. Um tubo de descarga de gases contém íons e átomos de H^1, H^2, He^3, He^4, Li^6 e Li^7 (o índice superior dá a massa atômica), com os 4 últimos ionizados de forma que tenham apenas um elétron. (a) Quando o potencial ao longo do tubo é aumentado a partir do zero, quais seriam as primeiras linhas espectrais que apareceriam? (b) Dê, em ordem crescente de freqüências, a origem das linhas correspondentes à primeira linha da séria de Lyman do H^1.

34. Considere um corpo girando livremente em torno de um eixo fixo. Aplique as regras de quantização de Wilson-Sommerfeld, e mostre que os valores possíveis previstos para a energia total são

$$E = \hbar^2 n^2/2I \qquad n = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

onde I é a inércia rotacional, ou momento de inércia, em torno do eixo de rotação.

35. Suponha que o momento angular da Terra (de massa $6{,}0 \times 10^{24}$ kg) devido a seu movimento em torno do Sol (órbita de raio = $1{,}5 \times 10^{11}$ m) seja quantizado segundo a relação de Bohr $L = nh/2\pi$. Qual é o valor do número quântico n? Poderíamos detectar tal quantização?

5

A Teoria de Schroedinger da Mecânica Quântica

5

A Teoria de Schroedinger da Mecânica Quântica

5-1 INTRODUÇÃO

Apresentamos evidências experimentais que mostram de forma conclusiva que as partículas de sistemas microscópicos se movem de acordo com as leis de algum tipo de movimento ondulatório, e não de acordo com as leis de movimento de Newton, obedecidas pelas partículas de sistemas macroscópicos. Portanto, uma partícula microscópica age como se certos aspectos de seu comportamento fossem governados pelo comportamento de uma onda de de Broglie associada, ou função de onda. As experiências consideradas se relacionam apenas com casos simples (como partículas livres, ou osciladores harmônicos simples, etc.) que podem ser analisados por processos elementares (envolvendo aplicações diretas do postulado de de Broglie, do postulado de Planck, etc.). Mas certamente desejamos ter capacidade de tratar casos mais complicados que ocorrem na natureza, pois eles são interessantes e importantes. Para sermos capazes de fazê-lo, devemos ter um procedimento mais geral, que possa ser usado para tratar o comportamento de partículas de qualquer sistema microscópico. A *teoria de Schroedinger da mecânica quântica* nos dá este método.

A teoria especifica quais as leis do movimento ondulatório que as partículas de qualquer sistema microscópico obedecem. Para isto, cada sistema tem especificada a equação que controla o comportamento da função de onda, e também a relação entre esse comportamento e o comportamento da partícula. A teoria é uma extensão do postulado de de Broglie. Além disso, há uma relação íntima entre ela e a teoria de Newton para o movimento de partículas em sistemas macroscópicos. A teoria de Schroedinger é uma generalização, que inclui a teoria de Newton como um caso especial (no limite macroscópico), assim como a teoria da relatividade de Einstein é uma generalização que inclui a teoria de Newton como um caso especial (no limite de baixas velocidades).

Vamos desenvolver os pontos essenciais da teoria de Schroedinger e utilizá-los para tratar uma série de importantes sistemas microscópicos. Por exemplo, vamos usar a teoria para obter um compreensão detalhada das propriedades dos átomos. Estas propriedades formam a base da maior parte da química e da física do estado sólido, e são intimamente relacionadas com as propriedades dos núcleos.

Após termos aplicado a teoria de Schroedinger a uma série de casos, o estudante deveria

achar que está começando a desenvolver uma intuição relativa ao comportamento de sistemas quânticos, da mesma forma como desenvolveu uma intuição relativa a sistemas clássicos a partir de seu estudo da teoria de Newton, e de suas aplicações. Na verdade, pode ser feita uma comparação melhor entre a teoria de Schroedinger e a teoria de Maxwell para o eletromagnetismo. Isto porque as ondas eletromagnéticas se comportam de uma forma bastante análoga ao comportamento das funções de onda da teoria de Schroedinger. Vamos usar essa analogia, quando for apropriado, para mostrar como os resultados da mecânica quântica estão relacionados com os resultados que nos são familiares a partir do estudo do eletromagnetismo, ou de outras formas de movimento ondulatório. Vamos também discutir muitas experiências que confirmam diretamente os resultados da mecânica quântica que obtemos, exatamente da mesma forma que discutimos muitas experiências que prepararam o terreno para a teoria. Mas o estudante terá que ter um pouco de paciência, porque há muito o que fazer no desenvolvimento da teoria, e na obtenção de suas conseqüências, antes que possamos fazer quaisquer comparações entre essas conseqüências e as experiências.

Vimos que o postulado de de Broglie fornece um passo fundamental no desenvolvimento da teoria geral de Schroedinger para o comportamento das partículas microscópicas. No entanto, trata-se apenas de um passo. O postulado diz que o movimento de uma partícula miscroscópica é governado pela propagação de uma onda associada, mas não nos diz como a onda se propaga. O postulado prevê com sucesso o comprimento de onda, calculado a partir de medidas da figura de difração observada no movimento da partícula, mas apenas em casos nos quais o comprimento de onda é essencialmente constante. Além disso, devemos ter uma relação quantitativa entre as propriedades da partícula e as propriedadas da função de onda que descreve essa onda. Isto é, devemos saber exatamente como a onda governa a partícula.

Neste capítulo, vamos inicialmente estudar a equação, desenvolvida por Erwin Schroedinger em 1925, que descreve o comportamento de qualquer função de onda. A seguir, vamos estudar a relação, desenvolvida por Max Born no ano seguinte, que relaciona o comportamento da função de onda ao comportamento da partícula associada. Deixamos a obtenção de soluções detalhadas da equação de Schroedinger para os capítulos seguintes, mas neste veremos essas soluções de uma forma geral; e veremos também que elas levam de forma bastante natural à quantização da energia e a outros fenômenos importantes.

Podemos apreciar alguns dos problemas relacionados com a aplicabilidade do postulado de de Broglie, e também obter algumas sugestões a respeito do que deve ser feito para eliminar esses problemas, se considerarmos novamente o caso de uma partícula livre. Neste caso, tivemos considerável sucesso usando o postulado. Quando, no Capítulo 3, foi necessário ter uma expressão matemática para uma função de onda, utilizamos uma onda senoidal simples, tal como

$$\Psi(x,t) = \text{sen}\ 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right) \tag{5-1}$$

ou mesmo uma função de onda formada pela soma de várias ondas senoidais. A forma em (5-1) foi obtida basicamente por "adivinhação", baseada no fato de que uma partícula livre tem um momento p de módulo constante, já que não sofre ação de nenhuma força, e portanto tem um comprimento de onda de de Broglie associado $\lambda = h/p$ de valor constante. A equação (5-1) é a forma familiar para uma onda senoidal de comprimento de onda constante λ. Também tem uma freqüência ν constante, que calculamos a partir da relação de Einstein $\nu = E/h$, onde E é a energia total da partícula associada.

No Capítulo 4 pudemos estender o uso de uma função de onda como (5-1) ao caso de uma partícula se movendo em uma órbita de Bohr circular, imaginando uma função senoidal

que envolveria a órbita, como é mostrado na figura 4-17. Mas isto foi possível apenas porque em uma órbita circular o módulo p do momento permanece constante, de forma que $\lambda = h/p$, o comprimento de onda de de Broglie, também é constante, apesar de a partícula estar sob ação de uma força.

Não seremos capazes de fazer tal tipo de extensão elementar para tratar de casos onde o momento da partícula tem módulo variável, e, evidentemente, estes casos são típicos do que acontece quando a partícula está sob ação de uma força. O problema é que o postulado de de Broglie, $\lambda = h/p$, diz que o comprimento de onda λ muda se p muda; mas um comprimento de onda não é sequer bem definido se muda muito rapidamente. Ilustramos isto com a onda não senoidal mostrada na figura 5-1. Para essa onda, é difícil definir mesmo um comprimento de onda variável, já que a separação entre máximos adjacentes não é igual à separação entre mínimos adjacentes. Para colocar o problema de outra forma, se o momento de uma partícula não é constante, devido ao fato de que a partícula está sob ação de uma força, são necessárias funções mais complicadas do que a função senoidal de (5-1) para descrever a onda associada. Vamos precisar de ajuda para encontrar essas funções de onda mais complicadas.

A *equação de Schroedinger* vai nos dar a assistência necessária. Esta equação nos dá qual a forma da função de onda $\Psi(x,t)$ caso saibamos qual a força que atua sobre a partícula associada, especificando a energia potencial correspondente. Em outras palavras, a função de onda é uma solução da equação de Schroedinger para aquela energia potencial. O tipo mais comum de equação que tem para solução uma função é uma *equação diferencial*. De fato, a equação de Schroedinger é uma equação diferencial. Isto é, a equação é uma relação entre sua solução $\Psi(x,t)$ e certas derivadas de $\Psi(x,t)$ em relação às variáveis independentes x e t. Como há mais de uma variável independente, elas devem ser *derivadas parciais*, tais como

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial t^2} \tag{5-2}$$

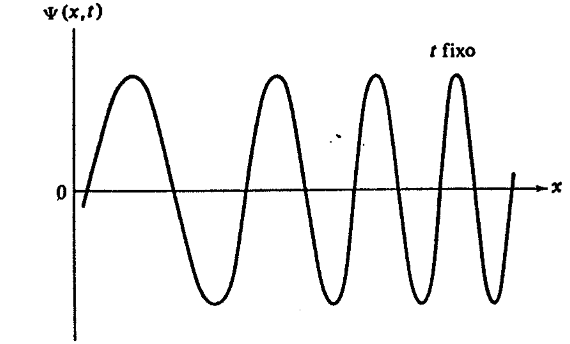


FIGURA 5-1. Uma onda não senoidal. A observação dela nos mostrará que a separação entre um par adjacente de máximos difere da entre um par adjacente mais próximo de mínimos. Portanto é difícil definir um comprimento de onda mesmo para uma única oscilação.

EXEMPLO 5-1

Calcule as derivadas parciais da função senoidal (5-1) listadas acima.

Uma derivada parcial é uma derivada de uma função de várias variáveis independentes, calculada fazendo-se com que uma delas varie, mantendo-se todas as outras temporariamente fixas. Isto é indicado usando-se um símbolo como $\partial\Psi(x,t)/\partial x$ em vez do símbolo para a derivada comum, $d\Psi(x,t)/dx$. O símbolo significa, por exemplo,

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x} \equiv \left[\frac{d\Psi(x,t)}{dx}\right] \text{calculada tratando-se } t \text{ como uma constante} \qquad (5\text{-}3)$$

ou

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} \equiv \left[\frac{d\Psi(x,t)}{dt}\right] \text{calculada tratando-se } x \text{ como uma constante} \qquad (5\text{-}4)$$

Antes de aplicar esse processo na função senoidal de (5-1), é conveniente reescrevê-la em termos das grandezas $k = 2\pi/\lambda$ e $\omega = 2\pi\nu$. Obtemos

$$\Psi(x,t) = \text{sen}\, 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right) = \text{sen}\,(kx - \omega t)$$

As derivações parciais nos dão então

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial\, \text{sen}\,(kx - \omega t)}{\partial x} = k \cos(kx - \omega t)$$

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} = k\frac{\partial \cos(kx - \omega t)}{\partial x} = -k^2\, \text{sen}\,(kx - \omega t) \qquad (5\text{-}5)$$

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial\, \text{sen}\,(kx - \omega t)}{\partial t} = -\omega \cos(kx - \omega t)$$

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial t^2} = -\omega\frac{\partial \cos(kx - \omega t)}{\partial t} = -\omega^2\, \text{sen}\,(kx - \omega t)$$

pois t pode ser tratado como constante nas duas primeiras derivações, enquanto que x pode ser tratado como constante nas duas últimas. Estes resultados se mostrarão úteis em breve. ▲

A equação se Schroedinger é uma equação diferencial parcial. Vamos, oportunamente, estudar suas soluções, e veremos que podemos em geral decompô-la bem facilmente em um conjunto de equações diferenciais ordinárias (isto é, equações diferenciais envolvendo apenas derivadas comuns). Estas equações diferenciais ordinárias serão então tratadas pela aplicação de técnicas diretas. Em todo esse trabalho, suporemos não haver conhecimento prévio a respeito de equações diferenciais de qualquer tipo por parte do estudante. Vamos supor apenas que ele saiba como integrar e derivar. Evidentemente, o estudante, bastante provavelmente, já tem alguma experiência com equações diferenciais ordinárias relacionada a seu estudo de mecânica clássica. E tem mesmo provavelmente alguma experiência com equações diferenciais parciais, porque a equação de Schroedinger é um membro da classe de equações diferenciais parciais chamadas equações de onda, que aparecem em muitos campos da física clássica, bem como da física quântica. Exemplos do primeiro campo são a equação de onda para as vibrações de uma corda esticada e a equação de onda para a radiação eletromagnética. Veremos que a equação de onda da mecânica quântica tem muitas propriedades em comum com a equação de onda clássica, e também que tem diferenças bem interessantes.

5-2 ARGUMENTOS PLAUSÍVEIS PARA SE CHEGAR À EQUAÇÃO DE SCHROEDINGER

O primeiro problema que temos não é como resolver uma certa equação diferencial, e sim como *encontrar* essa equação. Isto é, estamos na situação em que Newton se encontrava ao procurar a equação diferencial

$$F = \frac{dp}{dt} = m\frac{d^2x}{dt^2} \qquad (5\text{-}6)$$

que é a equação básica da mecânica clássica, ou na situação em que Maxwell se encontrava, quando procurava as equações diferenciais como

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \qquad (5\text{-}7)$$

que formam a base do eletromagnetismo clássico.

A equação de onda para uma mola esticada pode ser obtida a partir da lei de Newton, e a equação da onda eletromagnética pode ser obtida a partir das equações de Maxwell; mas não podemos esperar que sejamos capazes de obter a equação de onda da *mecânica quântica* a partir de qualquer das equações da física *clássica*. No entanto, podemos esperar algum auxílio dos postulados de de Broglie-Einstein

$$\lambda = h/p \quad \text{e} \quad \nu = E/h \qquad (5\text{-}8)$$

que relacionam o comprimento de onda λ da função de onda com o momento p da partícula associada, e também a freqüência ν da função de onda com a energia total E da partícula, para o caso de uma partícula com p e E essencialmente constantes. Ou seja, a equação de onda da mecânica quântica que procuramos deve ser consistente com esses postulados, e vamos utilizar essa consistência exigida ao tentar obtê-la. As equações (5-8), e mais outras que teremos razões para aceitar, farão parte de um argumento que se propõe a fazer com que a equação de onda da mecânica quântica pareça bastante razoável, mas deve ser enfatizado que esse *argumento* não constitui uma dedução. Na análise final, a equação de onda da mecânica quântica será obtida por meio de um *postulado*, cuja justificativa não é que tenha sido deduzido inteiramente a partir de informações já conhecidas experimentalmente, mas sim que prevê corretamente resultados que podem ser verificados experimentalmente.

Começamos nosso argumento fazendo uma lista de quatro hipóteses razoáveis relacionadas com as propriedades desejadas da equação de onda da mecânica quântica:

1. Ela deve ser consistente com os postulados de de Broglie-Einstein (5-8)

$$\lambda = h/p \quad \text{e} \quad \nu = E/h$$

2. Ela deve ser consistente com a equação

$$E = p^2/2m + V \qquad (5\text{-}9)$$

que relaciona a energia total E de uma partícula de massa m com sua energia cinética $p^2/2m$ e sua energia potencial V.

3. Ela deve ser *linear* em $\Psi(x,t)$. Isto é, se $\Psi_1(x,t)$ e $\Psi_2(x,t)$ são duas soluções diferentes da equação para uma dada energia potencial V (veremos que equações diferenciais parciais têm muitas soluções), então qualquer combinação linear arbitrária dessas soluções, $\Psi(x,t) = c_1\Psi_1(x,t) + c_2\Psi_2(x,t)$, também é uma solução. Esta combinação é dita linear porque envolve a primeira potência (potência linear) de $\Psi_1(x,t)$ e $\Psi_2(x,t)$; é dita arbitrária porque as constantes c_1 e c_2 podem ter valores quaisquer (arbitrários). Esta exigência de *linearidade* garante que poderemos *somar funções de onda* para produzir as interferências construtivas e destrutivas que são tão características de ondas. Fenômenos de interferência são lugar-comum para ondas eletromagnéticas; todas as figuras de difração da ótica física são compreendidas em termos de adição de ondas eletromagnéticas. Mas a experiência de Davisson e Germer, além de outras, mos-

trou que as figuras de difração também são encontradas no movimento de elétrons e outras partículas. Portanto, suas funções de onda também exibem interferências, logo devemos poder somá-las.

4. A energia potencial V é em geral uma função de x, e possivelmente até de t. No entanto, há um caso especial importante no qual

$$V(x,t) = V_0 \tag{5-10}$$

Este é exatamente o caso da partícula livre, já que a força que atua sobre a partícula é dada por

$$F = -\partial V(x,t)/\partial x$$

o que dá $F = 0$ se V_0 é uma constante. Neste caso a lei de movimento de Newton nos diz que o momento p da partícula será constante, e também sabemos que sua energia total E será constante. Temos aqui a situação de uma partícula livre com valores constantes de $\lambda = h/p$ e $\nu = E/h$, discutida no Capítulo 3. Portanto supomos que nesse caso a equação diferencial desejada admitirá soluções de onda senoidal com comprimento de onda e freqüência constantes, similares à função de onda senoidal (5-1), considerada neste capítulo.

Usando as relações de de Broglie-Einstein da hipótese 1 para escrever a equação da energia da hipótese 2 em termos de λ e ν, obtemos

$$h^2/2m\lambda^2 + V(x,t) = h\nu$$

Antes de prosseguir, é conveniente introduzir as grandezas

$$k = 2\pi/\lambda \quad \text{e} \quad \omega = 2\pi\nu \tag{5-11}$$

Assim como no exemplo 5-1, elas são úteis porque fazem com que as variáveis não fiquem nos denominadores, e porque elas "absorvem" um fator de 2π que de outra forma iria aparecer sempre que escrevêssemos uma função de onda senoidal. A grandeza k é dita o *número de onda angular**; a grandeza ω é dita a *freqüência angular*. Introduzindo-as, obtemos

$$\hbar^2 k^2/2m + V(x,t) = \hbar\omega \tag{5-12}$$

onde

$$\hbar \equiv h/2\pi$$

é a constante de Planck dividida por 2π. Para satisfazer às hipóteses 1 e 2, a equação de onda que procuramos deve ser consistente com (5-12).

Para satisfazer à hipótese 3, de linearidade, é necessário que cada termo na equação diferencial seja linear em $\Psi(x,t)$, isto é, seja proporcional à primeira potência de $\Psi(x,t)$. Observe que qualquer derivada de $\Psi(x,t)$ tem essa propriedade. Por exemplo, se considerarmos a variação do valor de $\partial^2\Psi(x,t)/\partial x^2$ que resulta de mudarmos o valor de $\Psi(x,t)$, por exemplo, por um fator de c, vemos que a derivada cresce pelo mesmo fator e é portanto proporcional à primeira

* Em duas ou mais dimensões k é um vetor, chamado vetor de onda. (N. do T.)

potência da função. Isto é verdadeiro já que

$$\frac{\partial^2[c\Psi(x,t)]}{\partial x^2} = c\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}$$

onde c é uma constante qualquer. Para que a própria equação diferencial seja linear em $\Psi(x,t)$, ela não pode conter nenhum termo independente de $\Psi(x,t)$, isto é, que seja proporcional a $[\Psi(x,t)]^0$, ou que seja proporcional a $[\Psi(x,t)]^2$ ou a qualquer potência superior. Após obter essa equação, vamos demonstrar explicitamente que ela é linear em $\Psi(x,t)$, e no processo a validade dessa afirmação se tornará evidente.

Vamos usar agora a hipótese 4, que se relaciona com a forma da solução para a partícula livre. Como é sugerido pela hipótese, devemos primeiro tentar escrever uma equação contendo a função de onda senoidal, (5-1), e/ou derivadas dessa função de onda. Já calculamos algumas das derivadas no exemplo 5-1. Inspecionando-as, vemos que o efeito de tomar a segunda derivada espacial é introduzir um fator de $-k^2$, e o efeito de tomar a primeira derivada temporal é de introduzir um fator de $-\omega$. Como a equação diferencial que procuramos deve ser consistente com (5-12), que contém um fator de k^2 em um termo e um fator de ω em outro, esses fatos sugerem que a equação diferencial deve conter uma segunda derivada espacial de $\Psi(x,t)$ e uma primeira derivada temporal de $\Psi(x,t)$. Mas deve também haver um termo contendo um fator de $V(x,t)$, pois ele está presente em (5-12). De forma a garantir a linearidade, esse termo deve conter um fator de $\Psi(x,t)$. Juntando todas essas idéias, tentamos a seguinte forma para a equação diferencial

$$\alpha\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = \beta\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} \tag{5-13}$$

As constantes α e β têm valores que ainda devem ser determinados. Elas são utilizadas para fornecer a flexibilidade que será necessária para ajustar (5-13) às várias exigências que ela deve satisfazer.

A forma de (5-13) parece no geral razoável, mas funcionará em detalhes? Para descobri-lo, consideremos o caso de um potencial constante, $V(x,t) = V_0$, e calculemos $\Psi(x,t)$ e suas derivadas, a partir de (5-1) e (5-5). Obtemos imediatamente

$$-\alpha\,\text{sen}\,(kx-\omega t)k^2 + \text{sen}\,(kx-\omega t)V_0 = -\beta\cos(kx-\omega t)\omega \tag{5-14}$$

Apesar de as constantes α e β estarem à nossa disposição, não podemos fazer com que essa expressão esteja de acordo com (5-12), e portanto satisfaça às hipóteses 1 e 2, exceto para combinações lineares especiais das grandezas x e t para as quais sen $(kx-\omega t) = \cos(kx-\omega t)$. É verdade que poderíamos obter uma concordância se α e β não fossem constantes, mas rejeitamos essa possibilidade em favor da muito mais simples que será apresentada a seguir.

A dificuldade que temos surge porque a derivação troca co-senos por senos e vice-versa. Este fato sugere que devemos tentar usar para a função de onda da partícula livre não a única função senoidal de (5-1), mas em vez dela a combinação

$$\Psi(x,t) = \cos(kx-\omega t) + \gamma\,\text{sen}\,(kx-\omega t) \tag{5-15}$$

onde γ é uma constante, de valor ainda indeterminado, que é introduzida para nos dar uma flexibilidade adicional. Temos a esperança de encontrar a mistura apropriada de um co-seno e um

seno que removerá a dificuldade. Calculando as derivadas necessárias, obtemos

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x} = -k \text{ sen } (kx - \omega t) + k\gamma \cos (kx - \omega t)$$

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} = -k^2 \cos (kx - \omega t) - k^2\gamma \text{ sen } (kx - \omega t) \quad (5\text{-}16)$$

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = \omega \text{ sen } (kx - \omega t) - \omega\gamma \cos (kx - \omega t)$$

Então tentamos novamente; substituindo (5-15) e (5-16) em (5-13), e fazendo $V(x,t) = V_0$, obtemos

$$-\alpha k^2 \cos (kx - \omega t) - \alpha k^2\gamma \text{ sen } (kx - \omega t) + V_0 \cos (kx - \omega t)$$
$$+ V_0\gamma \text{ sen } (kx - \omega t) = \beta\omega \text{ sen } (kx - \omega t) - \beta\omega\gamma \cos (kx - \omega t)$$

ou

$$[-\alpha k^2 + V_0 + \beta\omega\gamma] \cos (kx - \omega t) + [-\alpha k^2\gamma + V_0\gamma - \beta\omega] \text{ sen } (kx - \omega t) = 0$$

Para que a desigualdade acima seja válida para todas as possíveis combinações das variáveis independentes x e t, é necessário que os coeficientes tanto do seno quanto do co-seno sejam zero. Portanto obtemos

$$-\alpha k^2 + V_0 = -\beta\gamma\omega \quad (5\text{-}17)$$

e

$$-\alpha k^2 + V_0 = \beta\omega/\gamma \quad (5\text{-}18)$$

Agora temos um problema facilmente tratável; há três equações algébricas que devemos satisfazer, (5-12), (5-17) e (5-18), e três constantes livres, α, β e γ, à nossa disposição.

Subtraindo (5-18) de (5-17), encontramos

$$0 = -\beta\gamma\omega - \beta\omega/\gamma$$

ou

$$\gamma = -1/\gamma$$

de forma que

$$\gamma^2 = -1$$

ou

$$\gamma = \pm\sqrt{-1} \equiv \pm i \quad (5\text{-}19)$$

onde i é o *número imaginário* (vide Apêndice E). Substituindo este resultado em (5-17), encontramos

$$-\alpha k^2 + V_0 = \mp i\beta\omega$$

Este resultado pode ser comparado diretamente com (5-12)

$$\hbar^2 k^2/2m + V_0 = \hbar\omega$$

dando

$$\alpha = -\hbar^2/2m \quad (5\text{-}20)$$

e

$$\mp i\beta = \hbar$$

ou

$$\beta = \pm i\hbar \quad (5\text{-}21)$$

Há duas escolhas possíveis de sinal em (5-19). Observa-se que a conseqüência de qual escolha é feita não é significante, e portanto seguimos o uso convencional e escolhemos o sinal positivo. Então (5-21) dá $\beta = +i\hbar$ e, com (5-20), podemos finalmente calcular todas as constantes na forma suposta para a equação diferencial. Logo, (5-13) fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} \quad (5\text{-}22)$$

Esta equação diferencial satisfaz a todas as nossas hipóteses relativas à equação de onda da mecânica quântica.

Deve ser enfatizado que chegamos a (5-22) considerando um caso especial: o caso de uma partícula livre onde $V(x,t) = V_0$, uma constante. Neste ponto parece razoável argumentar que devemos esperar que a equação de onda da mecânica quântica tenha a mesma forma que (5-22) no caso geral em que a energia potencial $V(x,t)$ na realidade varie como função de x e t (isto é, a força seja não nula); mas não podemos provar que isto seja verdadeiro. Podemos, no entanto, *postular* que é verdade. Fazemos isto, e assim tomamos (5-22) como a equação de onda da mecânica quântica cujas soluções $\Psi(x,t)$ nos dão as funções de onda que devem ser associadas ao movimento de uma partícula de massa m sob influência de forças que são descritas pela função energia potencial $V(x,t)$. A validade do postulado deve ser julgada pela comparação de suas implicações com as experiências, e vamos fazer muitas dessas comparações mais tarde. A equação (5-22) foi obtida pela primeira vez em 1926 por Erwin Schroedinger, e é portanto chamada de *equação de Schroedinger*.

Schroedinger chegou a essa equação por meio de uma argumentação diferente da nossa (e mais esotérica). Veremos as idéias essenciais de seu argumento na seção 5-4. No entanto, a influência do postulado de de Broglie sobre seu trabalho foi tão forte como no nosso. Isto pode ser visto na seguinte citação, na qual o físico Debye descreve as circunstâncias que cercaram o desenvolvimento por Schroedinger de sua equação.

"Então de Broglie publicou seu artigo. Nessa época, Schroedinger era meu secessor na Universidade de Zurique, e eu estava na Technical University, que é um Instituto Federal, e estivemos juntos em um colóquio. Estivemos conversando a respeito da teoria de de Broglie, e concordamos que não a compreendíamos, e que deveríamos realmente pensar em suas formulações e o que significavam. Então convidei Schroedinger para fazer um colóquio. E a preparação deste realmente despertou seu interesse. Decorreram apenas poucos meses entre a palestra e suas publicações."

Devemos observar que não podemos esperar que a equação de Schroedinger seja válida quando aplicada a partículas com velocidade relativísticas. Isto ocorre porque a equação foi feita de forma a ser consistente com (5-9), a equação de energia clássica, que é incorreta para velocidades comparáveis à velocidade da luz. Em 1928, Dirac desenvolveu uma teoria relativística para a mecânica quântica, usando basicamente os mesmos postulados que a teoria de Schroedinger, exceto em que (5-9) foi substituída por seu análogo relativístico

$$E=\sqrt{c^2p^2+(m_0c^2)^2}+V$$

A teoria de Dirac se reduz à teoria de Schroedinger, é óbvio, no limite de baixas velocidades. Devido às sérias complicações introduzidas pela raiz quadrada na equação de energia relativística, um tratamento quantitativo da teoria de Dirac não seria apropriado a este livro. No entanto, alguns dos aspectos mais interessantes dessa teoria serão descritos qualitativamente nos próximos capítulos, em ocasiões em que fenômenos quânticos relativísticos devam ser discutidos; e um aspecto, a produção de pares, já foi descrito. Por sorte, a maioria dos fenômenos quânticos interessantes pode ser estudada em casos não relativísticos.

EXEMPLO 5-2

Verifique que a equação de Schroedinger é linear em relação à função de onda $\Psi(x,t)$, isto é, que é consistente com a hipótese de linearidade 3.

Devemos mostrar que, se $\Psi_1(x,t)$ e $\Psi_2(x,t)$ são duas soluções de (5-22) para um $V(x,t)$ particular, então

$$\Psi(x,t)=c_1\Psi_1(x,t)+c_2\Psi_2(x,t)$$

também é uma solução para esta equação, onde c_1 e c_2 são constantes de valor arbitrário. Transpondo (5-22), temos para a equação de Schroedinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V\Psi-i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=0$$

Vamos checar a validade da combinação linear substituindo-a nessa equação. Obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(c_1\frac{\partial^2\Psi_1}{\partial x^2}+c_2\frac{\partial^2\Psi_2}{\partial x^2}\right)+V(c_1\Psi_1+c_2\Psi_2)-i\hbar\left(c_1\frac{\partial\Psi_1}{\partial t}+c_2\frac{\partial\Psi_2}{\partial t}\right)=0$$

que pode ser reescrita como

$$c_1\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi_1}{\partial x^2}+V\Psi_1-i\hbar\frac{\partial\Psi_1}{\partial t}\right]+c_2\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi_2}{\partial x^2}+V\Psi_2-i\hbar\frac{\partial\Psi_2}{\partial t}\right]=0$$

Se a combinação linear é realmente uma solução para a equação de Schroedinger, então a última igualdade deve ser satisfeita. E o é, para todos os valores de c_1 e c_2, porque a equação de Schroedinger diz que cada colchete é zero já que Ψ_1 e Ψ_2 são soluções dessa equação para o mesmo V.

Um pouco de reflexão deve convencer o estudante de que esse resultado essencial não seria obtido se a equação de Schroedinger contivesse qualquer termo não proporcional à primeira potência de $\Psi(x,t)$.

Nos próximos capítulos vamos resolver de forma metódica a equação de Schroedinger para uma série de sistemas importantes, e obter dessa forma as funções de onda que descrevem os sistemas. Mas neste capítulo devemos usar algumas dessas funções de onda para ilustrar várias propriedades da teoria de Schroedinger. Estas funções de onda serão "tiradas do chapéu", à medida que for necessário. No entanto, faremos com que o estudante tenha confiança em sua validade, verificando que cada uma é solução da equação de Schroedinger para o sistema em questão, pelo simples processo de substituí-la nessa equação. No exemplo 5-3 fazemos isto para uma função de onda que é particularmente útil para fins de ilustração.

EXEMPLO 5-3

A função de onda $\Psi(x,t)$ para o estado de menor energia de um oscilador harmônico simples, constituído de uma partícula de massa m sob ação de uma força restauradora linear cuja constante é C, pode ser expressa como

$$\Psi(x,t)=Ae^{-(\sqrt{Cm}/2\hbar)x^2}e^{-(i/2)\sqrt{C/m}\,t}$$

onde a constante real A pode ter qualquer valor. Verifique que essa expressão é uma solução para a equação de Schroedinger com o potencial apropriado. (O termo dependente do tempo é uma exponencial complexa; vide o Apêndice E.)

A expressão se aplica ao caso em que o ponto de equilíbrio do oscilador (o ponto no qual a partícula clássica estaria em repouso caso não estivesse oscilando) está na origem do eixo x ($x = 0$). Neste caso, a energia potencial, independente do tempo, é

$$V(x,t)=V(x)=Cx^2/2$$

como pode ser verificado observando-se que a força correspondente, $F=-dV(x)/dx=-Cx$, é uma força restauradora linear cuja constante é C. A equação de Schroedinger para esse potencial é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{C}{2}x^2\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

Para verificar a validade da solução citada, calculamos suas derivadas. Encontramos

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{i}{2}\sqrt{\frac{C}{m}}\Psi$$

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x}=-\frac{\sqrt{Cm}}{2\hbar}2x\Psi=-\frac{\sqrt{Cm}}{\hbar}x\Psi$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=-\frac{\sqrt{Cm}}{\hbar}\Psi-\frac{\sqrt{Cm}}{\hbar}x\left(-\frac{\sqrt{Cm}}{\hbar}x\Psi\right)$$

$$=-\frac{\sqrt{Cm}}{\hbar}\Psi+\frac{Cm}{\hbar^2}x^2\Psi$$

Substituição na equação de Schroedinger nos dá que

$$\frac{\hbar^2\sqrt{Cm}}{2m\hbar}\Psi-\frac{\hbar^2Cm}{2m\hbar^2}x^2\Psi+\frac{C}{2}x^2\Psi=i\hbar\left(-\frac{i}{2}\right)\sqrt{\frac{C}{m}}\Psi$$

ou

$$\frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{C}{m}}\Psi - \frac{C}{2}x^2\Psi + \frac{C}{2}x^2\Psi = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{C}{m}}\Psi$$

Como a última igualdade é evidentemente satisfeita, a solução é válida.

A solução geral da equação de Schroedinger para o oscilador harmônico é tratada no próximo capítulo.

5-3 A INTERPRETAÇÃO DE BORN PARA FUNÇÕES DE ONDA

Uma propriedade importante e muito interessante de funções de onda pode ser vista colocando-se $\gamma = i$ em (5-15), que especifica a forma da função de onda da partícula livre. Obtemos

$$\Psi(x,t) = \cos(kx - \omega t) + i \operatorname{sen}(kx - \omega t) \tag{5-23}$$

A função de onda é complexa. Isto é, ela contém o número imaginário i. Lembre-se que fomos forçados a isto. Primeiro tentamos obter uma forma de satisfazer às nossas quatro hipóteses relativas à equação de Schroedinger usando uma função de onda puramente real pára a partícula livre, (5-1), e encontramos que não havia nenhum modo razoável de fazê-lo. Apenas quando permitíamos que a função de onda da partícula livre tivesse uma parte imaginária, usando a função de onda da partícula livre de (5-15), na qual γ se tornou igual a i, é que tivemos sucesso. Nesse processo, também acabamos com um i na equação de Schroedinger (5-22). Se o estudante verificar cuidadosamente nosso argumento, ficará evidente que a equação contém um i porque ela relaciona uma *primeira* derivada *temporal* com uma *segunda* derivada *espacial*. Isto por sua vez se deve ao fato de que a equação de Schroedinger se baseia na equação da energia, que relaciona a primeira potência da energia total com a segunda potência do momento. A presença de um i na equação de Schroedinger implica que no caso geral (para qualquer energia potencial) as funções de onda que são soluções serão complexas. Veremos em breve que isto é verdadeiro.

Como uma função de onda da mecânica quântica é complexa, ela especifica simultaneamente duas funções reais, sua parte *real* e sua parte *imaginária* (veja o Apêndice E). Nisto há um contraste com as "funções de onda" da mecânica clássica. Por exemplo, uma onda em uma corda pode ser especificada por uma função real que dá o deslocamento de diferentes elementos da corda em diferentes instantes. Esta função de onda clássica não é complexa, porque a equação de onda clássica não contém um i, já que ela relaciona uma segunda derivada temporal com uma segunda derivada espacial.

O fato de que as funções de onda sejam funções complexas não deve ser considerado um ponto fraco da teoria da mecânica quântica. Na realidade, esta é uma característica desejável, porque torna imediatamente evidente que não devemos tentar das às funções de onda uma existência física, da mesma forma que damos a ondas na água. A razão disso é que uma grandeza complexa não pode ser medida por qualquer instrumento físico real. O mundo "real" (usando o termo em seu sentido não matemático) é o mundo das grandezas "reais" (usando o termo em seu sentido matemático).

Portanto, não deveríamos tentar responder, ou mesmo colocar, à questão: exatamente o que é esta onda, e em que ela se propaga? O estudante se lembrará de que a consideração exatamente dessas questões em relação à natureza das ondas eletromagnéticas levou os físicos do século dezenove ao conceito enganador do éter. Como as funções de onda são complexas, não somos tentados a repetir o mesmo erro. Em vez disto, é evidente desde o início que *as funções de onda são instrumentos de cálculo*, que têm significado apenas no contexto da teoria de Schroedinger, da qual elas fazem parte. Esses comentários não devem ser tomados no sentido de que

as funções de onda não têm interesse físico. Veremos, nesta e nas próximas seções, que uma função de onda na realidade contém toda a informação que o princípio da incerteza permite que tenhamos a respeito da partícula associada.

A ligação básica entre as propriedades da função de onda $\Psi(x,t)$ e o comportamento da partícula associada é expressa em termos da *densidade de probabilidade* $P(x,t)$. Esta grandeza especifica a probabilidade, por unidade de comprimento do eixo x, de encontrar a partícula próxima da coordenada x em um instante t. De acordo com um *postulado*, enunciado pela primeira vez em 1926 por Max Born, a relação entre a densidade de probabilidade e a função de onda é

$$P(x,t) = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t) \tag{5-24}$$

onde o símbolo $\Psi^*(x,t)$ representa o *complexo conjugado* de $\Psi(x,t)$ (veja o Apêndice E). Para enfatizar, e clarear, vamos enunciar novamente o postulado de Born, como se segue:

Se, no instante t, é feita uma medida da localização da partícula associada à função de onda $\Psi(x,t)$, então a probabilidade $P(x,t)dx$ de que a partícula seja encontrada em uma coordenada entre x e $x + dx$ é igual a $\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx$.

A justificação desses postulados pode ser encontrada nas considerações a seguir. Como o movimento de uma partícula está relacionado com a propagação de uma função de onda associada (a relação de de Broglie), estes dois entes devem estar associados no espaço. Isto é, a partícula deve estar em algum local onde as ondas tenham uma amplitude apreciável. Portanto, $P(x,t)$ deve ter um valor apreciável onde $\Psi(x,t)$ tiver um valor apreciável. Tentamos ilustrar de forma esquemática a situação na figura 5-2. Se a situação fosse outra, haveria sérios problemas com a teoria. Por exemplo, se a partícula estivesse separada da onda no espaço, surgiriam problemas relativísticos, devido ao tempo necessário para transmissão de informação entre dois entes que têm necessariamente que se seguir um ao outro. Como a grandeza mensurável densidade de probabilidade $P(x,t)$ é real e não negativa, enquanto a função de onda $\Psi(x,t)$ é complexa, não é, evidentemente, possível igualar $P(x,t)$ a $\Psi(x,t)$. No entanto, como $\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$ é sempre real e não negativo, Born não foi inconsistente igualando-o a $P(x,t)$.

EXEMPLO 5-4

Prove que $\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$ é necessariamente real, e ou positivo ou nulo.

Qualquer função complexa, como por exemplo $\Psi(x,t)$, pode ser escrita sempre como

$$\Psi(x,t) = R(x,t) + iI(x,t) \tag{5-25a}$$

onde $R(x,t)$ e $I(x,t)$ são ambas funções reais, chamadas, respectivamente, de suas partes *real* e *imaginária*. O *complexo conjugado* de $\Psi(x,t)$ é definido como

$$\Psi^*(x,t) \equiv R(x,t) - iI(x,t) \tag{5-25b}$$

Multiplicando as duas, obtemos

$$\Psi^*\Psi = (R - iI)(R + iI)$$

ou, como $i^2 = -1$,

$$\Psi^*\Psi = R^2 - i^2I^2 = R^2 + I^2$$

Portanto

$$\Psi^*(x,t)\Psi(x,t) = [R(x,t)]^2 + [I(x,t)]^2 \tag{5-26}$$

Isto é, é igual à soma de dois quadrados de duas funções reais. Logo $\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$ deve ser real, e ou positiva ou nula.

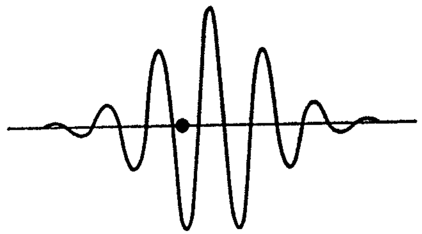


FIGURA 5-2. Uma representação bastante esquemática de uma função de onda e sua partícula associada. A partícula deve estar localizada em algum ponto onde a função de onda tenha uma amplitude apreciável.

Evidentemente, há outras funções reais que podem ser geradas de $\Psi(x,t)$. Um exemplo é o valor absoluto, ou módulo, $|\Psi(x,t)|$. No entanto, podemos nos descartar de todas essas outras possibilidades por meio de argumentos, muito extensos para que sejam reproduzidos aqui, que mostram que elas levariam a um comportamento não físico para $P(x,t)$.

É interessante considerar novamente a analogia entre o eletromagnetismo e a mecânica quântica, discutida na seção 3-2. A relação entre a densidade de fótons em um campo de radiação eletromagnética e o quadrado do vetor de campo elétrico é análoga à relação entre a densidade de probabilidade e a função de onda multiplicada por seu complexo conjugado. Considere, por exemplo, que o vetor campo elétrico é uma solução para a equação de onda do campo eletromagnético, enquanto que a função de onda é uma solução para a equação de onda da mecânica quântica. As duas grandezas especificam as amplitudes das ondas, embora o vetor campo elétrico seja real e a função de onda seja complexa. Portanto, o quadrado da amplitude das ondas, $\mathcal{E}^2$, dá a sua intensidade, no caso eletromagnético, enquanto que é necessário tomar a amplitude multiplicada por seu complexo conjugado, $\Psi^*\Psi$, para obter uma intensidade real, no caso da mecânica quântica. No caso eletromagnético, a intensidade das ondas é proporcional à sua densidade de energia. Como cada fóton do campo eletromagnético possui uma energia de $h\nu$, a densidade de energia é, por sua vez, proporcional à densidade de fótons. Para uma dimensão, esta é a probabilidade por unidade de comprimento de encontrar um fóton. No caso da mecânica quântica, a intensidade das ondas dá diretamente a densidade de probabilidade, que é, em uma dimensão, a probabilidade por unidade de comprimento de encontrar uma partícula.

EXEMPLO 5-5 Calcule a densidade de probabilidade para a função de onda do estado de menor energia do oscilador harmônico simples citada no exemplo 5-3.

A função de onda é

$$\Psi(x,t) = Ae^{-(\sqrt{Cm}/2\hbar)x^2}e^{-(i/2)\sqrt{C/m}\,t}$$

A densidade de probabilidade é portanto (veja o Apêndice E para o cálculo de Ψ^*)

$$P = \Psi^*\Psi = Ae^{-(\sqrt{Cm}/2\hbar)x^2}e^{+(i/2)\sqrt{C/m}\,t}Ae^{-(\sqrt{Cm}/2\hbar)x^2}e^{-(i/2)\sqrt{C/m}\,t}$$

ou

$$P = A^2e^{-(\sqrt{Cm}/\hbar)x^2}$$

Observe que a densidade de probabilidade é independente do tempo, apesar da função de onda depender do tempo. Veremos mais tarde que isto é verdadeiro em qualquer caso para o qual a partícula associada à função de onda está em um único estado de energia. A densidade de probabilidade P prevista pela mecânica quântica está mostrada em um gráfico como uma função de x pela curva sólida na parte superior da figura 5-3. A probabilidade de que uma medida da posição da partícula oscilando seja encontrada em um elemento do eixo x entre x e $x + dx$ é igual a Pdx.

Como P tem um máximo em $x = 0$, o ponto de equilíbrio do oscilador, a mecânica quântica prevê que a partícula tem maior probabilidade de ser encontrada em um elemento dx localizado no ponto de equilíbrio. Caminhando em qualquer sentido a partir dessa posição, as chances de encontrá-la em um elemento do mesmo comprimento dx diminuem bastante rapidamente, mas não existem limites bem definidos além dos quais a probabilidade de encontrar a partícula em um elemento do eixo x seja exatamente zero. No próximo

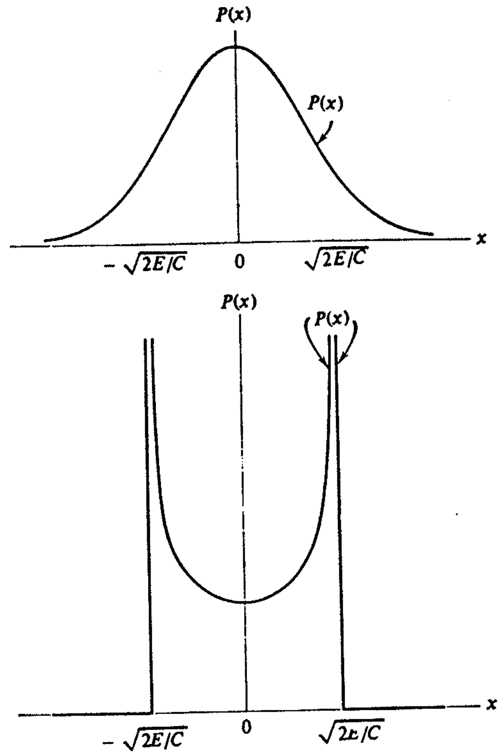


FIGURA 5-3. As densidades de probabilidade da mecânica quântica (*ao alto*) e clássica (*embaixo*) para uma partícula no estado de menor energia de um oscilador harmônico simples. A densidade de probabilidade da mecânica quântica tem um pico nas proximidades do ponto de equilíbrio e se estende para além dos limites bem definidos para o movimento previstos pela física clássica. A densidade de probabilidade clássica é inversamente proporcional à velociadade clássica, e é maior nos pontos extremos do movimento, onde a velocidade se anula.

exemplo veremos que essas previsões são muito diferentes das que seriam esperadas para a partícula oscilando, de acordo com a mecânica clássica.

EXEMPLO 5-6

Obtenha as previsões da mecânica clássica para a densidade de probabilidade do oscilador harmônico simples do exemplo 5-5, e compare-as com as previsões da mecânica encontradas neste exemplo.

Na mecânica clássica, a partícula oscilando tem um momento definido p, e portanto tem uma velocidade definida v para cada valor do seu deslocamento x da posição de equilíbrio. A probabilidade de encontrar a partícula em um elemento do eixo x de comprimento fixo é proporcional à quantidade de tempo que ela permanece no elemento, e isto é inversamente proporcional à sua velocidade ao passar por ele. Isto é,

$$P = \frac{B^2}{v}$$

onde B^2 é alguma constante. Obtemos uma expressão para v em termos de x considerando a equação de energia

$$E = K + V = \frac{mv^2}{2} + \frac{Cx^2}{2}$$

onde E, K e V são as energias total, cinética e potencial, e onde esta última foi calculada em termos de x e da constante de força do oscilador a partir de uma equação justificada no exemplo 5-3. Temos então

$$\frac{mv^2}{2} = E - \frac{Cx^2}{2}$$

ou

$$v = \sqrt{\frac{2}{m}}\sqrt{E - \frac{Cx^2}{2}}$$

Assim,

$$P = \frac{B^2}{\sqrt{\frac{2}{m}}\sqrt{E - \frac{Cx^2}{2}}}$$

Esta expressão para a densidade de probabilidade clássica P está desenhada na parte inferior da figura 5-3. Tem um valor mínimo no ponto de equilíbrio $x = 0$, e cresce rapidamente perto dos limites da oscilação. Os limites ocorrem para os valores de x nos quais a partícula não tem energia cinética, de forma que sua energia potencial se iguale à sua energia total

$$E = \frac{Cx^2}{2}$$

ou

$$x = \pm\sqrt{\frac{2E}{C}}$$

Evidentemente, a densidade de probabilidade clássica cai abruptamente para zero fora desses limites para o movimento da partícula, como é indicado pelas linhas retas na figura. Colocado de uma forma simples, a probabilidade de encontrar a partícula clássica em um elemento do eixo x de comprimento dado é mínima próximo ao ponto de equilíbrio, onde ela passa o mínimo de tempo, e cresce rapidamente perto dos limites do movimento, onde ela se demora.

O valor da constante B^2 na expressão para a densidade de probabilidade clássica pode ser determinado se impusermos que a probabilidade total de encontrar a partícula *em algum lugar* deve ser igual a um. A probabilidade total é exatamente a integral, sobre todos os x, de P, de forma que a expressão

$$\int_{-\infty}^{\infty} P\,dx = \frac{B^2}{\sqrt{2/m}} \int_{-\sqrt{2E/C}}^{+\sqrt{2E/C}} \frac{dx}{\sqrt{E - Cx^2/2}} = 1$$

pode ser utilizada para calcular B. Não nos preocuparemos aqui em continuar com esse chamado processo de *normalização* para a densidade de probabilidade clássica, embora não seja difícil fazê-lo se expressarmos E em termos de C; mas vamos fazer um processo deste tipo no exemplo 5-7 para determinar o valor da constante correspondente A^2 que aparece na densidade de probabilidade da mecânica quântica.

A figura 5-3 mostra que a previsão clássica para a densidade de probabilidade é muito diferente da previsão da mecânica quântica. Segundo a mecânica clássica, medidas da posição da partícula no oscilador harmônico simples sempre a encontrarão entre dois limites bem definidos, e geralmente perto de um ou de outro desses limites. Segundo a mecânica quântica, quando o oscilador harmônico simples está em seu estado de menor energia, as medidas geralmente encontrarão a partícula próxima ao ponto de equilíbrio, mas não há limites bem definidos além dos quais a partícula nunca será encontrada.

Quando o oscilador está em seu estado de menor energia, estamos muito além dos limites de validade da física clássica. Portanto esperamos que, entre as duas previsões, a correta seja a da mecânica quântica. Como veremos no Capítulo 12, isto pode ser confirmado medindo-se as propriedades de moléculas diatômicas que dependem da distância interatômica, já que em estados de baixas energias os dois átomos dessa molécula estão sujeitos à força restauradora linear característica do movimento harmônico simples. Evidentemente, o problema que ocorre com o cálculo clássico é que ele despreza o princípio da incerteza ao associar um valor definido da velocidade, ou do momento, para a partícula a um valor definido de sua posição. No exemplo 5-12 vamos fazer uma comparação entre as previsões da mecânica quântica e clássica para a função de densidade de probabilidade de uma partícula em um estado de alta energia de um oscilador harmônico simples, onde nos aproximamos dos limites de validade da física clássica porque o princípio da incerteza não tem maiores conseqüências nesta situação. Aí obteremos que as previsões das duas teorias são muito semelhantes, como seria esperado, devido ao princípio da correspondência. ▲

No exemplo 5-5 vimos uma das previsões da mecânica quântica referente ao comportamento de uma partícula em um oscilador harmônico simples. A previsão é típica do tipo de informação que a teoria pode fornecer. Ela não pode nos dizer que uma partícula em um dado estado de energia será encontrada em uma posição precisa em um certo instante, mas apenas as probabilidades relativas de que a partícula seja encontrada em várias posições nesse instante. As previsões da mecânica quântica são *estatísticas*.

O princípio da incerteza nos dá a justificativa fundamental de por que a mecânica quântica se expressa na forma de probabilidades, e não de certezas. Por exemplo, considere a investigação de um oscilador harmônico em algum estado de energia típico. Para que saibamos realmente que o sistema está em um estado particular, devemos fazer uma medida de sua energia. A medida necessariamente perturba o sistema de uma forma que não pode ser completamente determinada, de modo que não é surpreendente que não possamos prever com certeza aonde a partícula será encontrada quando fizermos uma medida de sua posição. Na mecânica clássica, mesmo que a energia do sistema seja microscópica, podemos fazer a medida da energia, e qualquer outra medida, se perturbar o sistema. Assim, a mecânica clássica diz que podemos prever exatamente onde a partícula será encontrada em uma medida subseqüente, caso o desejemos. Mas, quando aplicada a sistemas microscópicos, a mecânica clássica está errada. Não só é impossível prever a partir da mecânica clássica exatamente aonde uma partícula em um sistema microscópico estará em uma medida subseqüente, como também é impossível prever precisamente, a partir dessa teoria, as probabilidades relativas de encontrar a partícula em várias posições, como encontramos no exemplo 5-6. A mecânica quântica nos permite fazer previsões precisas a respeito dessas probabilidades relativas, porque ela leva em conta quantitativamente o fato fundamental da vida do mundo microscópico — o princípio da incerteza.

Bohr expressou a situação da seguinte maneira:

"Descrevemos o estado instantâneo de um sistema por meio de uma grandeza Ψ, que satisfaz a uma equação diferencial, e portanto varia com o tempo de um modo completamente determinado pela sua forma em um instante $t = 0$, de maneira que seu comportamento seja rigorosamente causal. Como, no entanto, apenas a grandeza $\Psi^*\Psi$, e outras expressões quadráticas construídas de forma semelhante, que definem Ψ parcialmente, tem significado físico, segue-se que, mesmo se tivermos as grandezas fisicamente importantes completamente conhecidas no instante $t = 0$, o valor inicial da função Ψ não está necessariamente completamente definido. Esta interpretação é equivalente à afirmação de que os eventos acontecem indubitavelmente de uma forma estritamente causal, só que não sabemos o estado inicial exatamente. Portanto, nesse sentido, a lei da causalidade fica esvaziada; a física é por natureza indeterminada, e portanto deve ser tratada estatisticamente".

O primeiro ponto abordado por Born, a respeito da dependência espacial de Ψ em algum instante inicial ser suficiente para determinar completamente sua dependência espacial em qualquer instante posterior, é conseqüência do fato de que Ψ satisfaz à equação de Schroedinger, que contém apenas uma primeira derivada temporal.

O segundo ponto, a respeito de não ser capaz de determinar completamente a dependência espacial da função de onda no instante inicial, pode ser visto inspecionando-se (5-25a) e (5-26). Elas mostram que, mesmo se soubermos uma densidade de probabilidade a partir de um conjunto inicial de medidas de um sistema, ainda não podemos determinar de forma única uma função de onda inicial para associá-la ao sistema. Tudo que podemos determinar é a soma dos quadrados das partes real e imaginária da função de onda.

Podemos resumir as idéias dos dois últimos parágrafos dizendo que o comportamento de uma dada função de onda de um sistema é previsível, no sentido que a equação de Schroedinger para a energia potencial correspondente determinará exatamente sua forma em algum instante posterior em termos de sua forma em algum instante inicial; *porém* sua forma inicial não pode ser completamente especificada por um conjunto inicial de medidas, e sua forma final prevê apenas as probabilidades relativas dos resultados do conjunto final de medidas. Novamente, citando Born, "O movimento das partículas está de acordo com as leis da probabilidade, mas a probabilidade se propaga segundo a lei da causalidade".

EXEMPLO 5-7

Normalize a função de onda do exemplo 5-3, determinando qual o valor da constante arbitrária A nesta função de onda que faz com que a probabilidade de encontrar a partícula em qualquer ponto do eixo x seja um.

A probabilidade total de encontrar a partícula *em algum ponto* de todo o eixo x é necessariamente igual a um, se a partícula existe. Essa probabilidade total pode ser obtida matematicamente integrando-se a função densidade de probabilidade P sobre todos os x. Fazendo isto, e igualando o resultado a um, temos

$$\int_{-\infty}^{\infty} P\,dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*\Psi\,dx = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\sqrt{Cm}/\hbar)x^2}\,dx = 1$$

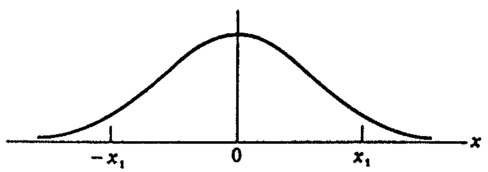


FIGURA 5-4. Um gráfico da função par $e^{-(\sqrt{Cm}/\hbar)x^2}$. Como a função depende de x^2, seu valor para qualquer x_1 particular é igual a seu valor para $-x_1$.

Como o integrando $e^{-(\sqrt{Cm}/\hbar)x^2}$ depende de x^2, ele é uma função par de x. Isto é, seu valor para um certo x é igual a seu valor para $-x$, como pode ser visto na figura 5-4. Portanto a contribuição para o valor total da integral obtida na região de $-\infty$ a 0 é igual à contribuição obtida na região de 0 a $+\infty$, e temos

$$A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\sqrt{Cm}/\hbar)x^2}\,dx = 2A^2 \int_{0}^{\infty} e^{-(\sqrt{Cm}/\hbar)x^2}\,dx = 1$$

A integral definida pode ser calculada consultando-se as tabelas apropriadas; seu resultado é

$$\int_{0}^{\infty} e^{-(\sqrt{Cm}/\hbar)x^2}\,dx = \frac{(\pi\hbar)^{1/2}}{2(Cm)^{1/4}}$$

Então obtemos imediatamente que o valor de A é

$$A = \frac{(Cm)^{1/8}}{(\pi\hbar)^{1/4}}$$

Com este valor de A, a função de onda fica

$$\Psi(x,t) = \frac{(Cm)^{1/8}}{(\pi\hbar)^{1/4}}\, e^{-(\sqrt{Cm}/2\hbar)x^2}\, e^{-(i/2)\sqrt{C/m}\,t}$$ ▲

O processo seguido no exemplo 5-7 é dito *normalização* de uma função de onda, e a função de onda apresentada no final do exemplo é dita *normalizada*. Antes do processo ser efetuado, a amplitude de uma função de onda é arbitrária, porque a linearidade da equação de Schroedinger permite que uma função de onda seja multiplicada por uma constante de valor arbitrário, e ainda assim continue sendo uma solução da equação. A normalização tem como efeito fixar a amplitude, ao fixar o valor da constante multiplicativa, como foi o caso de A no exemplo 5-7. Nem sempre é necessário realmente efetuar o cálculo que dá o valor da constante de amplitude, porque resultados úteis podem ser freqüentemente obtidos em termos das probabilidades relativas, que são independentes dos valores reais das amplitudes. Mas devemos nos lembrar sempre que

$$\int_{-\infty}^{\infty} P\,dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*\Psi\,dx = 1 \tag{5-27}$$

já que estas integrais dão a probabilidade total de encontrar em algum local a partícula descrita pela função de onda, e essa probabilidade tem que ser igual a um para que a partícula exista.

5-4 VALORES ESPERADOS

Na seção anterior, vimos que a função de onda contém informações a respeito do comportamento da partícula associada, pois especifica a densidade de probabilidade para essa partícula. Nesta seção vamos ver como extrair da função de onda uma grande quantidade de informações adicionais relativas à partícula. Isto é, vamos aprender como obter, a partir da função de onda, informações numéricas detalhadas não apenas a respeito da posição da partícula, mas também sobre seu momento, energia e todas as outras grandezas que caracterizam seu movimento. Por exemplo, descobriremos como fazer cálculos quantitativos dos termos Δx e Δp no princípio da incerteza. As funções de onda são úteis porque elas contêm muitas informações sobre o comportamento da partícula associada.

Considere uma partícula e sua função de onda associada $\Psi(x,t)$. Em uma medida de sua posição no sistema descrito pela função de onda, haveria uma probabilidade finita de encontrá-la em qualquer coordenada x no intervalo de x a $x + dx$, desde que a função de onda fosse não nula nesse intervalo. Em geral, a função de onda é não nula em uma região extensa do eixo x. Portanto não somos normalmente capazes de afirmar que a coordenada x da partícula tem um certo valor definido. No entanto, é possível especificar algum tipo de posição *média* da partícula,

da forma que se segue. Vamos imaginar que fazemos uma medida da posição da partícula em um instante t. A probabilidade de encontrá-la entre x e $x + dx$ é, segundo o postulado de Born, (5-24),

$$P(x,t)\,dx = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\,dx$$

Imagine que fazemos essa medida uma série de vezes para sistemas idênticos descritos pela mesma função de onda $\Psi(x,t)$, sempre para o mesmo valor de t, e que registramos os valores observados de x nos quais encontramos a partícula. Um exemplo seria um conjunto de medidas das coordenadas x das partículas nos estados de menor energia de osciladores harmônicos simples idênticos. Em três dimensões, um exemplo seria um conjunto de medidas das posições de elétrons em átomos de hidrogênio, com todos os átomos em seus estados de menor energia. Podemos usar a média dos valores observados para caracterizar a posição em um instante t da partícula associada à função de onda $\Psi(x,t)$. Chamamos este valor médio de *valor esperado* da coordenada x da partícula no instante t. É fácil ver que o valor esperado de x, que é notado $\bar{x}$, será dado por

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} xP(x,t)\,dx$$

A razão é que o integrando nesta expressão é exatamente o valor da coordenada x ponderada pela probabilidade de observar esse valor. Portanto, obtemos a média dos valores observados ao integrá-lo. Usando o postulado de Born para calcular a densidade de probabilidade em termos da função de onda, obtemos

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)x\Psi(x,t)\,dx \qquad (5\text{-}28)$$

Os termos no integrando são escritos na forma mostrada a fim de preservar a simetria com uma notação que será desenvolvida mais tarde.

Alguns estudantes vão achar essas equações mais familiares caso sejam escritas na forma

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} xP(x,t)\,dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)\,dx} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)x\Psi(x,t)\,dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\,dx}$$

Mas na verdade estas expressões são equivalentes às formas que usamos anteriormente, pois (5-27) nos mostra que os denominadores acima são iguais a um.

EXEMPLO 5-8

Determine $\bar{x}$ para uma partícula no estado de menor energia do oscilador harmônico simples, usando a função de onda e a densidade de probabilidade consideradas nos exemplos anteriores.

Vemos imediatamente das figuras 5-3 e 5-4 que $\bar{x} = 0$. A razão disto é que $\bar{x}$ é o valor médio de x, com a média calculada usando-se um peso $\Psi^*\Psi$, que é simétrico em torno de $x = 0$; para cada possibilidade de observarmos um certo valor de x, há uma possibilidade exatamente igual de observarmos o valor $-x$. O comportamento da partícula no oscilador é simétrico em relação ao ponto de equilíbrio em $x = 0$, de forma que $\bar{x} = 0$.

De maneira mais formal, temos

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*x\Psi\,dx$$

onde o fator $\Psi^*\Psi$ no integrando está desenhado nas figuras 5-3 e 5-4. Mas este fator é uma função par de x, e o outro fator do integrando é o próprio x, que é uma função ímpar de x. Assim todo o integrando é uma *função ímpar* de x. Ou seja, seu valor em um dado x é exatamente igual ao negativo de seu valor em $-x$, como está ilustrado na figura 5-5. Segue-se disto que a integral dá zero, já que para cada contribuição para o seu valor total obtida de um elemento do eixo x em algum x existe uma contribuição com sinal trocado que a compensa, de um elemento correspondente em $-x$.

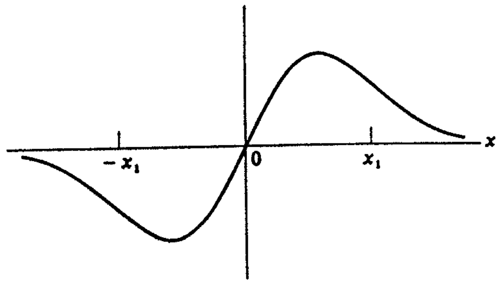


FIGURA 5-5. Um gráfico da função *ímpar* $xe^{-(\sqrt{Cm}/\hbar)x^2}$. O valor da função para qualquer valor particular x_1 é igual a menos seu valor em $-x_1$.

A partir de argumentos que utilizam um sistema de coordenadas no qual a origem do eixo x é escolhida como sendo o ponto de equilíbrio do oscilador, concluímos que $\bar{x}$ está no ponto de equilíbrio, como está indicado na figura 5-6a; mas esta conclusão é verdadeira, independentemente da escolha da origem. Isto é, se o ponto de equilíbrio do oscilador estiver localizado à direita da origem, $\Psi^*\Psi$ ainda estará centrada no ponto de equilíbrio, de forma que $\bar{x}$ está localizado neste ponto, como indicado na figura 5-6b. A razão para isto é que o comportamento do oscilador ainda é simétrico em torno de seu ponto de equilíbrio. Se distorcermos o oscilador, fazendo com que a força restauradora fique mais forte em um sentido do que em outro, esta simetria é destruída. (Não será mais um oscilador harmônico.) Então $\Psi^*\Psi$ vai perder sua simetria, e $\bar{x}$ será deslocado do ponto de equilíbrio. Nas figuras 5-6c e 5-6d são mostrados exemplos dessa situação. ▲

É evidente que uma expressão da mesma forma que (5-28) seria apropriada para o cálculo do valor esperado de qualquer função de x. Ou seja,

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)x^2\Psi(x,t)\,dx$$

e

$$\overline{f(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)f(x)\Psi(x,t)\,dx$$

onde $f(x)$ é qualquer função de x. Mesmo para uma função que dependa explicitamente do tempo, tal como uma energia potencial $V(x,t)$, ainda podemos escrever

$$\overline{V(x,t)} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)V(x,t)\Psi(x,t)\,dx \qquad (5\text{-}29)$$

pois todas as medidas efetuadas para calcular $V(x,t)$ são feitas para o mesmo valor de t, e portanto os argumentos anteriores ainda são válidos.

A coordenada x e a energia potencial $V(x,t)$ são dois exemplos de *grandezas dinâmicas* que podem ser utilizadas para caracterizar o comportamento da partícula. Exemplos de outras

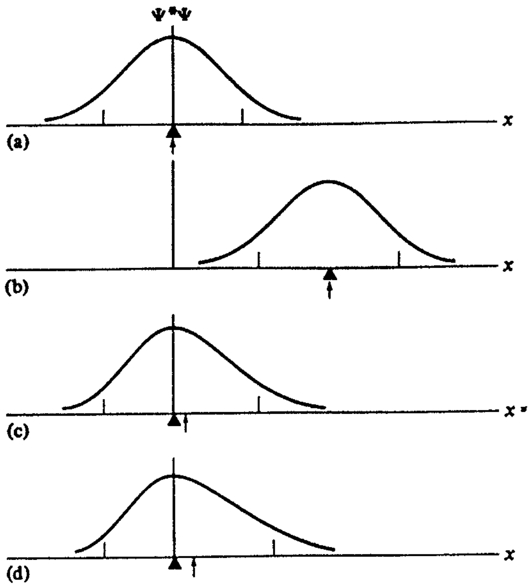


FIGURA 5-6. (a) A densidade de probabilidade para o estado fundamental de um oscilador harmônico cujo ponto de equilíbrio (marcado com um triângulo) está sobre a origem. O valor esperado $\bar{x}$ (marcado por uma seta) também está sobre a origem. (b) O oscilador é deslocado ao longo do eixo x, mas o valor esperado $\bar{x}$ permanece coincidente com o ponto de equilíbrio. (c) Faz-se com que a força restauradora seja mais fraca para deslocamentos positivos do que para negativos, destruindo-se a simetria do oscilador. A partícula agora terá maior probabilidade de ser encontrada à direita do ponto de equilíbrio do que à esquerda, de forma que o valor esperado $\bar{x}$ está agora à direita desse ponto. Mas o ponto de equilíbrio é ainda o local onda há maior probabilidade de encontrar a partícula, porque ainda é o ponto onde a densidade de probabilidade é máxima. (d) Quando se faz com que a força restauradora fique mais assimétrica, $\bar{x}$ é deslocado mais para a direita. Em todas as figuras, as pequenas marcas verticais sobre o eixo x indicam os limites da oscilação clássica para o potencial apropriado, ou força restauradora, e energia total.

grandezas dinâmicas são o momento p e a energia total E. O valor esperado dessas grandezas é sempre dado pelo mesmo tipo de expressão. Por exemplo, o valor esperado do momento é dado por

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)p\Psi(x,t)\,dx \tag{5-30}$$

Entretanto, para calcularmos a integral em (5-30), o integrando $\Psi^*(x,t)p\Psi(x,t)$ deve ser expresso como uma função das variáveis x e t. Na mecânica clássica, p pode ser sempre escrito como uma função das variáveis x e/ou t. Por exemplo, para uma partícula se movendo em um potencial independente do tempo, p pode ser escrito como função apenas de x, já que seu momento é conhecido de forma precisa em cada ponto de sua trajetória (após o problema ter sido resolvido). Um instante de reflexão a respeito do comportamento de um oscilador harmônico simples clássico verificará isso. Mas na mecânica quântica o princípio da incerteza nos diz que

não é possível escrever p como função de x, pois p e x não podem ser conhecidos simultaneamente com precisão total. Nem é possível escrever p como uma função de t. Devemos procurar alguma outra forma de expressar o integrando de (5-30) em termos de x e t.

Pode-se encontrar uma sugestão considerando-se a função de onda da partícula livre, (5-23), que é

$$\Psi(x,t) = \cos(kx - \omega t) + i \operatorname{sen}(kx - \omega t)$$

Derivando em relação a x, temos

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x} = -k \operatorname{sen}(kx - \omega t) + ik\cos(kx - \omega t)$$

$$= ik[\cos(kx - \omega t) + i \operatorname{sen}(kx - \omega t)]$$

Como $k = p/\hbar$, vale

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x} = i\frac{p}{\hbar}\Psi(x,t)$$

o que também pode ser escrito como

$$p[\Psi(x,t)] = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}[\Psi(x,t)]$$

Isto indica que há uma associação entre a grandeza dinâmica p e o *operador diferencial* $-i\hbar(\partial/\partial x)$. Ou seja, o efeito de multiplicar a função $\Psi(x,t)$ por p é o mesmo efeito que temos fazendo agir sobre ela o operador diferencial $-i\hbar(\partial/\partial x)$ (isto é, tomar $-i\hbar$ vezes a derivada parcial da função em relação a x).

Pode-se encontrar uma associação análoga entre a grandeza dinâmica E e o operador diferencial $i\hbar(\partial/\partial t)$ derivando-se a função de onda da partícula livre $\Psi(x,t)$ em relação a t. Obtemos

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = +\omega \operatorname{sen}(kx - \omega t) - i\omega\cos(kx - \omega t)$$

$$= - i\omega[\cos(kx - \omega t) + i \operatorname{sen}(kx - \omega t)]$$

Como $\omega = E/\hbar$, isto pode ser escrito como

$$E[\Psi(x,t)] = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}[\Psi(x,t)]$$

Estas relações são restritas ao caso de funções de onda para a partícula livre? Não! Considere (5-9) que relaciona a energia total E com o momento p e com a energia potencial $V(x,t)$

$$\frac{p^2}{2m} + V(x,t) = E$$

Substituamos as grandezas dinâmicas p e E por seus operadores diferenciais associados. Temos então

$$\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + V(x,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

Como $(-i\hbar)^2 = -\hbar^2$, e $(\partial/\partial x)^2 = (\partial/\partial x)(\partial/\partial x) = \partial^2/\partial x^2$, obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \tag{5-31}$$

Esta é uma *equação para operadores*. Ela tem significado quando aplicada a qualquer função de onda $\Psi(x,t)$, no sentido de que são obtidos resultados idênticos quando se efetuam as operações indicadas em ambos os lados da expressão sobre a função de onda. Isto é, (5-31) implica que

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$

onde $\Psi(x,t)$ é qualquer função de onda. Esta é, claramente, a equação de Schroedinger. Concluímos portanto que postular as associações

$$p \leftrightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \qquad \text{e} \qquad E \leftrightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \tag{5-32}$$

é equivalente a postular a equação de Schroedinger. A validade dessas associações não tem restrição.

O procedimento utilizado no último parágrafo foi essencialmente o seguido originalmente por Schroedinger na obtenção de sua equação. Ele nos dá um método poderoso para a obtenção da equação de onda da mecânica quântica em casos mais complicados do que o caso unidimensional de uma partícula, tratado neste capítulo. Vamos utilizá-lo mais tarde para tratar sistemas que iremos estudar.

Vamos agora utilizar a primeira das associações de operadores para obter uma expressão integrável para o valor esperado do momento. Tomamos (5-30), que é

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)p\Psi(x,t)\,dx$$

e substituímos p do integrando por $-i\hbar(\partial/\partial x)$. Obtemos

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi(x,t)\,dx$$

ou

$$\bar{p} = -i\hbar\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x}\,dx \tag{5-33}$$

Obtivemos assim uma expressão que pode ser imediatamente integrada caso conheçamos $\Psi(x,t)$.

Agora podemos ver a razão para a ordenação dos termos nos integrandos de (5-30) e (5-33). Não seria possível termos

$$\bar{p} = -i\hbar\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\frac{\partial}{\partial x}\,dx$$

pois esta expressão não tem sentido. Também não seria possível termos

$$\bar{p} = -i\hbar\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x}[\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)]\,dx$$

$$= -i\hbar[\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)]_{-\infty}^{\infty}$$

pois o lado direito da última equação seria sempre igual a zero. Isto é válido porque, em qualquer situação realística, a partícula nunca seria encontrada em $x = +\infty$ nem em $x = -\infty$, e portanto a densidade de probabilidade se anularia nestes dois limites. Também deve-se mencionar que o uso da expressão

$$\bar{p} = -i\hbar\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x,t)\frac{\partial\Psi^*(x,t)}{\partial x}\,dx$$

é equivalente a usar o sinal menos em (5-19), não trazendo nada de novo para a teoria.

A ordenação dos termos não traz conseqüências para integrandos que aparecem em expressões para o valor esperado de grandezas que são função de posição e/ou tempo, tais como (5-28) e (5-29), porque não há derivadas envolvidas. No entanto, é convencional usarmos a mesma ordenação exigida nas expressões do valor esperado do momento.

Usando a segunda das associações de operadores de (5-32), podemos calcular o valor esperado da energia total E de uma partícula em um estado descrito pela função de onda $\Psi(x,t)$, como se segue

$$\bar{E} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)E\Psi(x,t)\,dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi(x,t)\,dx$$

$$= i\hbar\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}\,dx$$

Observe que também podemos usar a equação da energia, (5-9), para escrever E em termos de p e $V(x,t)$, e então utilizar a primeira das associações de operadores de (5-32) para converter p em um operador, obtendo

$$\bar{E} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t)\right)\Psi(x,t)\,dx$$

Na verdade, o valor esperado de qualquer grandeza dinâmica pode ser calculado usando-se apenas a primeira das associações de (5-32). Isto é, *se $f(x,p,t)$ é qualquer grandeza dinâmica, que é uma função de x, p, e possivelmente de t, útil para descrever o estado de movimento da partícula associada à função de onda $\Psi(x,t)$, então seu valor esperado $\overline{f(x,p,t)}$ é dado por*

$$\overline{f(x,p,t)} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)f_{op}\left(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, t\right)\Psi(x,t)\,dx \tag{5-34}$$

onde o operador $f_{op}(x, -i\hbar\,\partial/\partial x, t)$ é obtido pela substituição na função $f(x,p,t)$ de p por $-i\hbar\,\partial/\partial x$.

Obtivemos que a função de onda $\Psi(x,t)$ contém outras informações além de apenas a densi-

dade de probabilidade $P(x,t) = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$. A função de onda também contém, por intermédio de (5-34), o valor esperado da coordenada x, da energia potencial V, do momento p, da energia total E, e, em geral, o valor esperado de *qualquer* grandeza dinâmica $f(x,p,t)$. Na verdade, a função de onda contém *todas* as informações sobre a partícula associada que o princípio da incerteza permite que tenhamos.

EXEMPLO 5-9

Considere uma partícula de massa m que pode se mover livremente sobre o eixo x entre os pontos $x = -a/2$ e $x = +a/2$, mas que está *estritamente* proibida de ser encontrada fora dessa região. A partícula oscila entre as paredes em $x = \pm a/2$ de uma caixa (unidimensional). Supõe-se que as paredes sejam completamente impenetráveis, não importando quanta energia a partícula tenha. É claro que essa hipótese é uma idealização, mas ela é muito útil. Vamos estudar esse problema no próximo capítulo, e obteremos que a função de onda para o estado de menor energia da partícula é

$$\Psi(x,t) = \begin{cases} A\cos\dfrac{\pi x}{a}\, e^{-iEt/\hbar} & -a/2 < x < +a/2 \\ 0 & x < -a/2 \text{ ou } x > +a/2 \end{cases}$$

onde A é uma constante real arbitrária e E é a energia total da partícula. Esta função de onda é mais uma função de onda conveniente para usarmos neste capítulo com fins ilustrativos. Justifique seu uso aqui verificando que ela é uma solução da equação de Schroedinger na região $-a/2 < x < +a/2$, e determine o valor de E para seu estado de menor energia.

Se não há forças atuando sobre a partícula na região considerada, a função energia potencial deve ser constante na região. Como a energia potencial é sempre definida a menos de uma constante aditiva, podemos tomar o seu valor na região como sendo zero. Então a equação de Schroedinger fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \qquad -a/2 < x < +a/2$$

Verificamos a função de onda substituindo suas derivadas na equação. Com

$$\Psi = A\cos\frac{\pi x}{a}\, e^{-iEt/\hbar}$$

obtemos

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x} = -\left(\frac{\pi}{a}\right)A\,\text{sen}\frac{\pi x}{a}\, e^{-iEt/\hbar}$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = -\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 A\cos\frac{\pi x}{a}\, e^{-iEt/\hbar} = -\left(\frac{\pi}{a}\right)^2\Psi$$

e

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar}A\cos\frac{\pi x}{a}\, e^{-iEt/\hbar} = -\frac{iE}{\hbar}\Psi$$

Substituindo, temos

$$+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{a^2}\Psi = -i\hbar\frac{iE}{\hbar}\Psi$$

ou

$$\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}\Psi = E\Psi$$

Esta equação é identicamente satisfeita desde que E tenha o valor

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

Assim, determinamos o valor exigido de E correspondente à função de onda que estamos considerando, e verificamos também que a função de onda é uma solução da equação de Schroedinger.

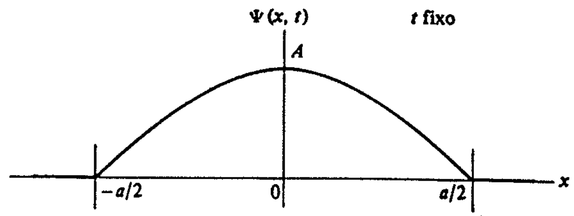


FIGURA 5-7. A dependência em x de uma função de onda para o estado de menor energia de uma partícula confinada a uma região de comprimento a, mas se movendo livremente aí. Em qualquer ponto fora da região, o valor da função de onda é zero.

A figura 5-7 ilustra a função de onda por meio de um gráfico de sua dependência espacial. Observe que os valores interiores (dentro da caixa) de $\Psi(x,t)$ se ajustam aos valores exteriores (fora da caixa), que são zero, nos limites da região, em $x = -a/2$ e $x = +a/2$ (paredes da caixa), porque a função co-seno tende a zero quando x tende a $\pm a/2$. Os valores exteriores de $\Psi(x,t)$ são zero, evidentemente, pois a função de onda descreve uma partícula que está terminantemente proibida de ser encontrada fora desta região. ▲

EXEMPLO 5-10

Use a função de onda da "partícula em uma caixa", tratada no exemplo 5-9, para calcular os valores esperados de x, p, x^2 e p^2 da partícula associada à função de onda.

Para calcularmos $\bar{x}$, devemos calcular

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* x \Psi\, dx$$

Usando a função de onda do exemplo 5-9, isto dá

$$\bar{x} = \int_{-a/2}^{+a/2} A\cos\frac{\pi x}{a}\, e^{+iEt/\hbar}\, x\, A\cos\frac{\pi x}{a} e^{-iEt/\hbar}\, dx$$

$$= A^2\int_{-a/2}^{+a/2} x\cos^2\frac{\pi x}{a}\, dx$$

onde a integração foi restringida à região entre $-a/2$ e $+a/2$ já que $\Psi(x,t)$ é zero fora desta região. Observe porém que o integrando é um produto de $\cos^2(\pi x/a)$, uma função par de x, pelo próprio x, uma função ímpar de x. O integrando é, portanto, uma função ímpar de x. Desta conclusão segue-se que

$$\int_{-a/2}^{+a/2} x\cos^2\frac{\pi x}{a}\, dx = 0$$

pois a integral de um integrando que é uma função ímpar da variável de integração é zero se tomamos a re-

gião de integração centrada na origem (veja o exemplo 5-8). Obtemos assim

$$\bar{x} = 0$$

Um instante de reflexão deveria tornar claro por que se esperaria que uma média das medidas da posição da partícula que se move livremente entre $-a/2$ e $+a/2$ seja zero.

Para calcular $\bar{p}$, usamos

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(-i\hbar) \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx$$

Usando $\Psi(x,t)$ dada, e sua derivada em relação a x, calculada no exemplo 5-9, obtemos

$$\bar{p} = -i\hbar \int_{-a/2}^{+a/2} A \cos \frac{\pi x}{a} e^{+iEt/\hbar} \left(-\frac{\pi}{a}\right) A \operatorname{sen} \frac{\pi x}{a} e^{-iEt/\hbar} dx$$

ou

$$\bar{p} = i\hbar \frac{\pi}{a} A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} \cos \frac{\pi x}{a} \operatorname{sen} \frac{\pi x}{a} dx$$

Novamente, o integrando é uma função ímpar da variável de integração, já que é o produto de uma função par $\cos(\pi x/a)$ por uma função ímpar $\operatorname{sen}(\pi x/a)$. Obtemos assim

$$\bar{p} = 0$$

pois a integral é tomada sobre uma região centrada na origem, e conseqüentemente é nula. Fisicamente, o valor esperado do momento da partícula é zero porque, se a partícula estiver confinada à região entre $-a/2$ e $+a/2$, se movendo com energia total E, ela deve estar oscilando entre os limites da região, e constantemente mudando o sinal (isto é, o sentido) de seu momento. Ou seja, o módulo de seu momento deve ser tal que $p^2/2m = E$, mas, já que é igualmente provável que seu sinal seja positivo ou negativo, uma média das medidas dessa grandeza será zero.

Para encontrarmos $\overline{x^2}$, devemos calcular a integral

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* x^2 \Psi \, dx = \int_{-a/2}^{+a/2} A \cos \frac{\pi x}{a} e^{+iEt/\hbar} x^2 A \cos \frac{\pi x}{a} e^{-iEt/\hbar} dx = A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} x^2 \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx$$

que não dará zero, pois o integrando é uma função par de x. Pela mesma razão, podemos, como no exemplo 5-7, simplificar imediatamente a integral e obter

$$\overline{x^2} = 2A^2 \int_{0}^{+a/2} x^2 \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx$$

Se multiplicarmos e dividirmos por $(a/\pi)^3$, esta expressão pode ser escrita como

$$\overline{x^2} = 2A^2 \left(\frac{a}{\pi}\right)^3 \int_{0}^{+\pi/2} \left(\frac{\pi x}{a}\right)^2 \cos^2 \frac{\pi x}{a} \, d\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

A integral agora pode ser calculada, consultando-se as tabelas apropriadas. Encontramos

$$\overline{x^2} = A^2 \frac{a^3}{4\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1\right)$$

Para determinar $\overline{x^2}$ completamente, devemos saber também o valor da constante A que determina a amplitude da função de onda. Como no exemplo 5-7, podemos achar o valor apropriado se *normalizarmos* a função de onda. Isto é, ajustamos A de forma tal que a probabilidade total de encontrar a partícula em algum lugar seja igual a um. Esta condição dá

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*\Psi \, dx = A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx = 2A^2 \frac{a}{\pi} \int_{0}^{+\pi/2} \cos^2 \frac{\pi x}{a} \, d\left(\frac{\pi x}{a}\right) = 1$$

Integrando, obtemos

$$2A^2 \frac{a}{\pi} \frac{\pi}{4} = 1$$

ou

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Temos portanto

$$\overline{x^2} = \frac{2}{a} \frac{a^3}{4\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1\right) = \frac{a^2}{2\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1\right) = 0{,}033a^2$$

A grandeza $\overline{x^2}$ não é zero, embora $\bar{x}$ o seja, porque qualquer medida de x^2 deve necessariamente dar um resultado positivo. Esta grandeza, ou sua raiz quadrada $\sqrt{\overline{x^2}}$ (posição média quadrática da teoria estatística), pode ser considerada como uma medida das flutuações em torno da média, $x = 0$, que seriam observadas em determinações da posição da partícula. A última grandeza tem o valor

$$\sqrt{\overline{x^2}} = 0{,}18a$$

As flutuações surgem porque a partícula não é sempre encontrada na mesma posição, mas em várias posições, já que ela pode ser encontrada em qualquer ponto no qual $\Psi^*\Psi$ tenha um valor apreciável. (Neste caso, no qual $\bar{x} = 0$, a grandeza $\sqrt{\overline{x^2}}$ é uma medida das flutuações. Em um caso no qual $\bar{x} \neq 0$, a grandeza $\sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2}$ é uma medida dessas flutuações. Comentários análogos se aplicam ao momento p.)

Finalmente, vamos calcular $\overline{p^2}$ a partir da expressão

$$\overline{p^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(-i\hbar)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} dx = -\hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} dx$$

Usando o valor de $\partial^2\Psi/\partial x^2$ calculado no exemplo 5.9, temos

$$\overline{p^2} = \hbar^2 \frac{\pi^2}{a^2} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*\Psi \, dx$$

Evidentemente, a integral é igual a um, pois é exatamente a probabilidade de encontrar a partícula em algum lugar. Se estivéssemos interessados apenas em calcular $\overline{p^2}$, não seria necessário, na verdade, realizar o processo de normalização para calcular A, já que poderíamos fazer essa suposição e concluir imediatamente que

$$\overline{p^2} = \left(\frac{\hbar\pi}{a}\right)^2$$

A raiz quadrada dessa grandeza (o momento médio quadrático)

$$\sqrt{\overline{p^2}} = \frac{\hbar\pi}{a}$$

é uma medida das flutuações em torno da média, $\bar{p} = 0$, que seriam observadas em determinações do momento da partícula. As flutuações surgem, como discutido anteriormente, devido ao fato de que a partícula pode ser encontrada às vezes com momento $p = +\sqrt{2mE}$ e às vezes com momento $p = -\sqrt{2mE}$. Se calcularmos

$$p = \sqrt{2mE} = \sqrt{\frac{2m\pi^2\hbar^2}{2ma^2}} = \frac{\pi\hbar}{a}$$

a partir do exemplo 5-9, observamos que $\sqrt{\overline{p^2}}$ é exatamente igual ao módulo de p.

Se definirmos $\sqrt{\overline{x^2}}$ e $\sqrt{\overline{p^2}}$ como as *incertezas* Δx e Δp na posição e no momento da partícula no estado de energia que estamos considerando, obtemos

$$\Delta x\ \Delta p = \sqrt{\overline{x^2}}\ \sqrt{\overline{p^2}} = 0{,}18a\frac{\pi\hbar}{a} = 0{,}57\hbar$$

Este resultado é certamente consistente com o limite inferior $\hbar/2$ imposto pelo princípio da incerteza. Observe que esta é a primeira vez que somos capazes de nos tornarmos realmente quantitativos quando nos referimos ao princípio da incerteza. Os valores esperados, calculados a partir das funções de onda, tornam possível dar definições quantitativas para as incertezas.

5-5 A EQUAÇÃO DE SCHROEDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO

A utilidade das funções de onda mais do que justifica o trabalho necessário para obtê-las. Isto é feito resolvendo-se a equação de Schroedinger (5-22)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$

usando-se a função energia potencial $V(x,t)$ que descreve apropriadamente as forças que atuam sobre a partícula considerada. Vamos agora dar o primeiro passo no sentido da resolução dessa equação diferencial parcial. Como prometemos, vamos desenvolver cuidadosamente os processos matemáticos necessários, supondo não haver conhecimento prévio a respeito de equações diferenciais por parte do estudante.

A técnica padrão para resolução de equações diferenciais parciais consiste em procurar soluções na forma de produto de funções, cada uma delas contendo apenas uma única das variáveis independentes que aparecem na equação. A técnica, dita *separação de variáveis*, é utilizada por que reduz imediatamente uma equação diferencial parcial a um conjunto de equações diferenciais ordinárias. Como veremos, esta é uma simplificação significativa. No nosso caso, estamos lidando com uma equação diferencial parcial que envolve uma variável espacial x e uma variável temporal t. Portanto, a técnica consiste em procurar soluções nas quais a função de onda $\Psi(x,t)$ possa ser escrita como o produto

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t) \qquad (5\text{-}35)$$

onde o primeiro termo da direita é uma função apenas de x, e o segundo termo uma função apenas de t. Vamos supor a existência de soluções dessa forma, substituir essas soluções na equação de Schroedinger à qual elas devem satisfazer, e ver o que acontece. Caso a forma suposta não seja válida, evidentemente logo o descobriremos. No entanto, vamos obter na realidade que as soluções na forma admitida existem, *desde que a energia potencial não dependa explicitamente do tempo t*, de forma que a função possa ser escrita como $V(x)$. Como na mecânica quântica, da mesma forma que na mecânica clássica, quase todos os sistemas têm energias potenciais com esta forma, a condição não é uma restrição muito séria.

A separação de variáveis levará à conclusão que a função $\psi(x)$, que especifica a dependência espacial da função de onda $\Psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t)$, é uma solução para a equação diferencial

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

chamada de *equação de Schroedinger independente do tempo*. Observe que essa equação é mais simples do que a equação de Schroedinger para a mesma energia potencial, porque envolve apenas uma variável independente, x, e é portanto uma equação diferencial ordinária, em vez de uma equação diferencial parcial. A técnica nos dará ainda informações sobre a função $\varphi(t)$ que especifica a dependência temporal da função de onda. De fato, ela mostrará que $\varphi(t)$ satisfaz a uma equação diferencial ordinária simples, que pode ser imediatamente resolvida, dando a expressão

$$\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

onde E é a energia total da partícula no sistema. A separação de variáveis é uma técnica tão útil que a utilizaremos em uma série de ocasiões no restante deste livro. Vamos agora aplicá-la em detalhes à equação de Schroedinger.

Substituindo a forma que supomos para a solução, $\Psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t)$, na equação de Schroedinger, e nos restringindo a energias potenciais independentes do tempo, que podem ser escritas como $V(x)$, obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)\varphi(t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)\varphi(t) = i\hbar\frac{\partial\psi(x)\varphi(t)}{\partial t}$$

Mas

$$\frac{\partial^2\psi(x)\varphi(t)}{\partial x^2} = \varphi(t)\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = \varphi(t)\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}$$

sendo a notação $\partial^2\psi(x)/\partial x^2$ redundante com $d^2\psi(x)/dx^2$ já que $\psi(x)$ é uma função apenas de x. De forma análoga,

$$\frac{\partial\psi(x)\varphi(t)}{\partial t} = \psi(x)\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = \psi(x)\frac{d\varphi(t)}{dt}$$

Temos portanto

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi(t)\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\varphi(t) = i\hbar\psi(x)\frac{d\varphi(t)}{dt}$$

Dividindo ambos os lados dessa equação por $\psi(x)\varphi(t)$, obtemos

$$\frac{1}{\psi(x)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\right] = i\hbar\frac{1}{\varphi(t)}\frac{d\varphi(t)}{dt} \qquad (5\text{-}36)$$

Observe que o lado direito de (5-36) não depende de x, enquanto que o lado esquerdo não depende de t. Conseqüentemente, seu valor comum não pode depender nem de x nem de t. Em outras palavras, o valor comum deve ser uma constante, que chamaremos G. O resultado dessa consideração é que (5-36) implica em duas equações separadas. Uma delas é obtida igualando-se o lado esquerdo ao valor comum

$$\frac{1}{\psi(x)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\right] = G \qquad (5\text{-}37)$$

A outra equação é obtida igualando-se o lado direito ao valor comum

$$i\hbar\frac{1}{\varphi(t)}\frac{d\varphi(t)}{dt} = G \qquad (5\text{-}38)$$

A constante G é dita *constante de separação*, pelo mesmo motivo que esta técnica de resolução de equações diferenciais parciais é dita separação de variáveis.

Em retrospecto, vemos que o efeito da utilização da técnica foi converter a única equação diferencial parcial, envolvendo duas variáveis independentes x e t, em um par de equações diferenciais ordinárias, uma envolvendo apenas x e a outra envolvendo apenas t. Estas equações são acopladas, no sentido que ambas contêm a mesma constante de separação G, mas esse tipo de acoplamento não implica em nenhuma dificuldade na obtenção de soluções para as equações. Vamos ver que a equação temporal, (5-38), tem uma solução muito simples. Além disso, quando exigirmos que essa equação esteja de acordo com o postulado de de Broglie-Einstein, veremos que o valor da constante de separação G ficará determinado. Substituindo este valor de G na equação espacial, (5-37), teremos então uma equação diferencial ordinária, cujas soluções podem ser obtidas utilizando-se uma das muitas técnicas padrão que foram desenvolvidas para resolver essas equações. O que fizemos, na verdade, foi reduzir o problema de resolver a equação diferencial parcial de Schroedinger dependente do espaço e do tempo, (5-22), à solução de uma equação diferencial ordinária dependente do espaço. O produto da solução dessa equação pela solução da equação temporal é a solução desejada para a equação de Schroedinger.

Podemos ver que a forma do produto $\Psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t)$, que já foi suposta para a função de onda, é justificada porque seremos capazes de executar o processo delineado acima. Podemos ver que não é possível fazer a separação (5-36) em um par de equações se a função energia potencial depender tanto de x quanto de t, como foi citado anteriormente. A razão disso é que não podemos então separar termos de forma que um lado da equação não dependa de x e outro não dependa de t.

A equação temporal, (5-38), é uma equação diferencial ordinária de primeira ordem simples, para φ como função de t. Há várias técnicas disponíveis para a obtenção de soluções para essas equações. Todas essas técnicas têm uma característica comum: envolvem a suposição de uma forma geral para a solução, a substituição dessa forma na equação diferencial e, a partir da equação resultante, a determinação da forma específica necessária para a solução. Após o estudo dessas técnicas, é normalmente possível desenvolver uma intuição suficiente para sermos capazes de adivinhar a forma específica da solução à primeira vista, pelo menos no caso de equações diferenciais razoavelmente simples. Este processo é perfeitamente legítimo e poupa tempo, desde que a suposição seja verificada, substituindo-a na equação diferencial e mostrando que a equação é satisfeita; esse será o processo que em geral utilizaremos neste livro. Considere (5-38), que, após transposições, pode ser escrita como

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = -\frac{iG}{\hbar}\varphi(t) \tag{5-39}$$

Esta equação diferencial nos diz que a função $\varphi(t)$, que é sua solução, tem a propriedade de sua primeira derivada ser proporcional à própria função. Qualquer um com suficiente experiência em derivação não teria dificuldade em adivinhar que $\varphi(t)$ deve ser uma função exponencial. Portanto, vamos supor que a solução desta equação diferencial é da forma

$$\varphi(t) = e^{\alpha t}$$

onde α é uma constante a ser determinada. Verificamos esta solução derivando-a; obtemos

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = \alpha e^{\alpha t} = \alpha\varphi(t)$$

Substituindo em (5-39), temos

$$\alpha\varphi(t) = -\frac{iG}{\hbar}\varphi(t)$$

Se fizermos

$$\alpha = -\frac{iG}{\hbar}$$

a solução suposta obviamente satisfaz à equação. Portanto

$$\varphi(t) = e^{-iGt/\hbar} \tag{5-40}$$

é uma solução de (5-38) ou (5-39).

A solução $\varphi(t)$ é escrita em (5-40) como uma exponencial complexa, mas pode ser escrita como

$$\varphi(t) = e^{-iGt/\hbar} = \cos\frac{Gt}{\hbar} - i\,\text{sen}\,\frac{Gt}{\hbar} \tag{5-41a}$$

ou

$$\varphi(t) = \cos 2\pi\frac{G}{h}t - i\,\text{sen}\,2\pi\frac{G}{h}t \tag{5-41b}$$

Vemos que $\varphi(t)$ é uma função oscilatória do tempo de freqüência $\nu = G/h$. Mas, de acordo com os postulados de de Broglie-Einstein de (5-8), a freqüência também deve ser dada por $\nu = E/h$, onde E é a energia total da partícula associada à função de onda correspondente a $\varphi(t)$. A razão é, evidentemente, que $\varphi(t)$ é a função que especifica a dependência temporal da função de onda. Comparando essas duas expressões, vemos que a constante de separação deve ser igual à energia total da partícula. Isto é,

$$G = E \tag{5-42}$$

Usando este valor de G na equação espacial (5-37), que foi obtida a partir da separação de variáveis, temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \tag{5-43}$$

Usando este valor de G na solução (5-40) para a equação temporal, para completarmos a especificação de $\varphi(t)$, a forma da função de onda fica

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} \tag{5-44}$$

onde E é a energia total da partícula.

A equação (5-43) é chamada equação de Schroedinger independente do tempo, pois a variável temporal t não aparece na equação. Suas soluções independentes do tempo $\psi(x)$ determinam, por meio de (5-44), a dependência espacial das soluções $\Psi(x,t)$ da equação de Schroedinger. Para os casos unidimensionais que estivemos tratando neste capítulo, a equação de Schroedinger independente do tempo pode envolver apenas uma variável independente x, e deve portanto ser uma equação diferencial ordinária. No entanto, se o número de dimensões

espaciais for maior, a equação de Schroedinger independente do tempo vai envolver mais variáveis independentes, e será então uma equação diferencial parcial. Nestes casos, ela normalmente pode ser reduzida a um conjunto de equações diferenciais ordinárias, aplicando-se a técnica de separação de variáveis.

Para todos os casos, a equação de Schroedinger independente do tempo não contém o número imaginário i, e portanto suas soluções $\psi(x)$ não são necessariamente funções complexas. (Isto é, $\psi(x)$ não precisa ser complexa, mas pode sê-lo, caso seja conveniente.) Esta equação e suas soluções são essencialmente idênticas às equações diferenciais independentes do tempo para o movimento ondulatório clássico, e às suas soluções. As funções $\psi(x)$ são ditas *autofunções*.

Chamamos a atenção do estudante para que ele mantenha clara a diferença entre as autofunções $\psi(x)$ e as funções de onda $\Psi(x,t)$, e também a diferença entre a equação de Schroedinger independente do tempo e a própria equação de Schroedinger. As funções de onda serão sempre representadas por uma letra maiúscula Ψ; as autofunções serão sempre representadas por uma letra minúscula ψ.

EXEMPLO 5-11

Desenvolva um argumento razoável, de forma análoga ao que foi feito na seção 5-2, que leve diretamente à equação de Schroedinger independente do tempo.

Supomos que a equação deva ser consistente com a equação de energia clássica

$$\frac{p^2}{2m} + V = E$$

e também com o postulado de de Broglie

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

Essas duas relações combinadas dão

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V = E$$

ou

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)$$

Supomos então que a dependência espacial da função de onda para a partícula livre é dada pela função senoidal

$$\psi(x) = \text{sen}\,\frac{2\pi x}{\lambda} = \text{sen}\,kx$$

O número de onda angular k é constante, já que a energia potencial V é constante no caso de uma partícula livre, e já que sua energia total também é constante. Derivando $\psi(x)$ duas vezes em relação à sua única variável independente, obtemos

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = -k\cos kx$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -k^2\,\text{sen}\,kx = -k^2\psi(x)$$

já que k é uma constante. Se substituirmos agora o valor de k^2 encontrado anteriormente, obtemos

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi(x)$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V\psi(x) = E\psi(x)$$

Esta é a equação de Schroedinger independente do tempo, mas nós a obtivemos a partir de um argumento específico para o caso de uma partícula livre, onde V é uma constante. Se, como fizemos na seção 5-2, postularmos que a equação é válida mesmo no caso geral onde $V = V(x)$, obtemos a equação de Schroedinger independente do tempo para uma partícula sob ação de uma força.

No texto, seguimos um caminho muito mais longo para obtermos a mesma equação, mas aprendemos, durante esse tempo, muitas coisas que não estão contidas na equação de Schroedinger independente do tempo. Por exemplo, conhecemos a dependência temporal da função de onda $\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$, que é responsável por seu caráter necessariamente complexo e pelas muitas conseqüências que daí resultam. ▲

5-6 AS PROPRIEDADES NECESSÁRIAS ÀS AUTOFUNÇÕES

Na próxima seção, vamos considerar, de uma forma bastante geral, o problema da obtenção de soluções para a equação de Schroedinger independente do tempo. Estas considerações mostrarão que a quantização de energia surge de forma bastante natural na teoria de Schroedinger. Veremos que essa propriedade, extremamente significativa, resulta do fato de que apenas para certos valores da energia total E podem ser obtidas *soluções aceitáveis* da equação de Schroedinger independente do tempo.

Para ser uma solução aceitável, é necessário que uma autofunção $\psi(x)$ e sua derivada tenham as seguintes propriedades:

$\psi(x)$ deve ser *finita*.	$d\psi(x)/dx$ deve ser *finita*.
$\psi(x)$ deve ser *unívoca*.	$d\psi(x)/dx$ deve ser *unívoca*.
$\psi(x)$ deve ser *contínua*.	$d\psi(x)/dx$ deve ser *contínua*.

Estas exigências são feitas de forma a garantir que a autofunção seja uma função "bem comportada" matematicamente, de forma que possam ser calculadas, a partir da autofunção, grandezas mensuráveis que também sejam bem comportadas. A figura 5-8 ilustra o significado dessas propriedades através de gráficos de funções que são não finitas, não unívocas ou não contínuas no ponto x_0.

Se $\psi(x)$ ou $d\psi(x)/dx$ fossem não finitas, ou unívocas, o mesmo ocorreria com $\Psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x)$ ou $\partial\Psi(x,t)/\partial x = e^{-iEt/\hbar}\,d\psi(x)/dx$. Como a fórmula geral para o cálculo dos valores esperados da posição ou momento, etc., (5-34), contém $\Psi(x,t)$ e $\partial\Psi(x,t)/\partial x$, vemos que em qualquer um desses casos *não obteríamos valores finitos e bem definidos quando calculássemos grandezas mensuráveis*. Isto seria completamente inaceitável, pois grandezas mensuráveis, como o valor esperado da posição $\bar{x}$, ou do momento $\bar{p}$, não se comportam de forma não razoável. (Em circunstâncias muito raras, que não serão por nós encontradas, $\psi(x)$ pode, na verdade, ir a infinito em um ponto, desde que o faça de forma lenta o suficiente para manter finita a integral de $\psi^*(x)\psi(x)$ sobre uma região que contenha este ponto.)

Para que $d\psi(x)/dx$ seja finita, é necessário que $\psi(x)$ seja contínua. Isto ocorre porque qualquer função sempre tem uma primeira derivada infinita nos pontos em que é descontínua. A necessidade de que $d\psi(x)/dx$ seja contínua pode ser demonstrada considerando-se a equação de Schroedinger independente do tempo, que escrevemos como

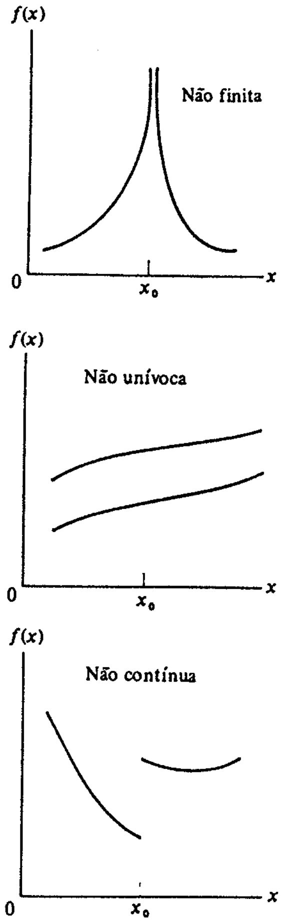


FIGURA 5-8. Ilustração de funções que não são finitas, não são unívocas ou não são contínuas, em um ponto x_0.

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi(x)$$

Para $V(x)$, E e $\psi(x)$ finitos, vemos que $d^2\psi(x)/dx^2$ deve ser finita. Isto, por sua vez, requer que exijamos que $d\psi(x)/dx$ seja contínua, pois qualquer função que tenha sua primeira derivada descontínua terá uma segunda derivada infinita no mesmo ponto. (Observe que há descontinuidades na primeira derivada da autofunção para a partícula em uma caixa, considerada no exemplo 5-9. Elas ocorrem nas paredes da caixa e surgem do fato de ser o sistema uma idealização, na qual se supõe que as paredes sejam completamente impenetráveis, qualquer que seja a energia da partícula. Isto é, supõe-se que a energia potencial seja infinita nas paredes. Isto é discutido extensamente no próximo capítulo.)

A importância de serem feitas essas exigências para as propriedades de soluções aceitáveis da equação de Schroedinger independente do tempo não pode ser subestimada. Equações diferenciais têm uma grande variedade de soluções possíveis. Apenas quando escolhemos, entre todas as possíveis soluções, quais as que estão de acordo com essas condições, é que obtemos a quantização da energia, ou outras propriedades igualmente significativas da teoria de Schroedinger, que serão tratadas no próximo capítulo. A exigência de que a solução seja finita e contínua será utilizada imediatamente; a unicidade só será utilizada mais tarde, porém é de igual importância.

5-7 A QUANTIZAÇÃO DA ENERGIA NA TEORIA DE SCHROEDINGER

É ilustrativo estudar o problema da obtenção de soluções aceitáveis para a equação de Schroedinger independente do tempo com argumentos qualitativos referentes às curvaturas e inclinações das curvas obtidas ao se desenhar a solução graficamente. Como veremos, estes argumentos são muito gerais e simples. Podemos obter deles informações a respeito de muitas propriedades importantes da equação de Schroedinger independente do tempo, ao mesmo tempo evitando qualquer complicação matemática. Na verdade, o ponto de vista que utilizaremos nesta seção é muito útil para a realização de uma investigação preliminar das propriedades de quase toda equação diferencial, e também dá uma compreensão intuitiva do comportamento de tais equações.

Destes argumentos, vamos obter apenas conclusões qualitativas, mas elas serão bastante valiosas. Uma série de soluções quantitativas da equação de Schroedinger independente do tempo para vários potenciais poderá ser encontrada nos próximos capítulos. Estas soluções serão obtidas por meio de técnicas padrão para resolução de equações diferenciais. Uma solução quantitativa para a equação de Schroedinger independente do tempo também pode ser encontrada no Apêndice F. Essa solução é obtida pela utilização de uma técnica numérica, baseada nas mesmas idéias usadas nos argumentos qualitativos desta seção; o estudante poderá ler este Apêndice após a leitura desta seção.

Começamos nossos argumentos escrevendo a equação de Schroedinger independente do tempo na forma

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi \tag{5-45}$$

As propriedades dessa equação dependem, entre outras coisas, da forma da função energia potencial $V(x)$. Isto é o que se deveria esperar, já que $V(x)$ determina a força que atua sobre a partícula cujo comportamento é por hipótese descrito pelas soluções da equação diferencial. Em conseqüência, não podemos conhecer muito a respeito das propriedades da equação diferencial, antes de conhecermos algo a respeito de $V(x)$; portanto isto será a primeira coisa com a qual nos preocuparemos.

Na figura 5-9, especificamos a forma de $V(x)$ que será utilizada em nossos argumentos, por meio de um gráfico de V contra a variável independente x. Esta forma foi escolhida por conter características que servirão para ilustrar muitos pontos interessantes, mas ela tem também significado físico. Representa a energia potencial de um átomo que pode estar ligado a um átomo semelhante, formando uma molécula diatômica. Neste caso, a coordenada x representa a separação entre os centros dos dois átomos. O mínimo de $V(x)$ ocorre para a separação de equilíbrio, e nesse mínimo a força que atua sobre o átomo é $F = -dV(x)/dx = 0$. À medida que a separação vai diminuindo, surge uma força repulsiva que tende a aumentar essa separação, e que se torna maior à medida que os átomos se aproximam. À medida que a separação aumenta, a partir do ponto de equilíbrio, surge uma força atrativa que tende a diminuir a separação. Mas se a separação for maior do que a distância de dissociação, indicada na figura 5-9, a força cai a zero, a molécula é quebrada e os átomos não interagem mais.

Com nossa escolha para $V(x)$, a equação de Schroedinger independente do tempo (5-45) começa a tomar uma forma específica. Como, entretanto, essa equação diferencial contém a energia total E em uma posição crucial, devemos também escolher seu valor, a fim de que a equação tenha propriedades suficientemente específicas de modo a ser fácil discuti-las. O valor que escolhemos está indicado na figura 5-10 pela linha horizontal: energia = E = constante. A figura também refaz o gráfico da curva energia = $V(x)$. Escolhemos a energia total E de forma tal que a molécula esteja ligada (classicamente, a distância de separação x entre os átomos deve estar entre os valores x' e x'' mostrados na figura), mas o valor exato de E que escolhemos é, até agora, arbitrário. Não teremos nada a dizer a respeito da combinação de parâmetros $2m/\hbar^2$, que aparece na equação diferencial, além do fato de que ela tem um valor positivo.

Nosso argumento vai considerar a equação diferencial (5-45) como algo que determina o valor da segunda derivada $d^2\psi(x)/dx^2$ da solução, em um certo x, em termos dos valores de $(2m/\hbar^2)[V(x) - E]$ e da própria solução ψ nesse mesmo x. Isto nos permitirá estudar propriedades importantes da equação em termos da forma geral da curva traçada em um gráfico de ψ contra x. Obteremos, portanto, uma interpretação geométrica da equação diferencial.

Vamos nos preocupar particularmente com o sinal de $d^2\psi/dx^2$, pois é uma propriedade da segunda derivada que uma curva, o gráfico da variável dependente contra a variável independente, tenha concavidade para cima quando a segunda derivada é positiva, e para baixo quando a segunda derivada é negativa. Os estudantes que não estiverem familiarizados com essa propriedade devem inspecionar a figura 5-11, que mostra um caso no qual a inclinação da curva de ψ contra x é negativa para pequenos valores de x, vai ficando menos negativa à medida que x cresce, passa por zero, e então se torna positiva à medida que x continua a crescer. A inclinação, que é igual a $d\psi/dx$, sempre cresce em valor numérico quando x cresce. Portanto, a taxa de variação da inclinação, que é igual a $d^2\psi/dx^2$, é sempre positiva. A curva dessa figura é dita *com concavidade para cima* (ou *côncava*). A figura 5-12 mostra um caso em que a curva é dita *com concavidade para baixo* (ou *convexa*). Considerações análogas mostram que nesse caso $d^2\psi/dx^2$ é sempre negativa.

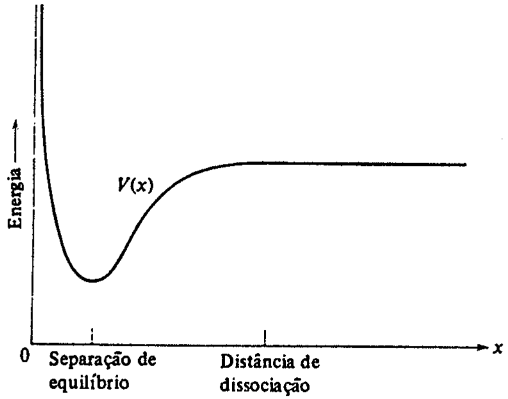


FIGURA 5-9. A energia potencial $V(x)$ para um átomo que pode estar ligado a um outro átomo semelhante, formando uma molécula diatômica, desenhada como função da separação entre os centros dos dois átomos.

Observe agora na figura 5-10 que a reta energia = E intercepta a curva energia = $V(x)$ em dois pontos. Estas interseções ocorrem em $x = x'$ e em $x = x''$, e dividem o eixo x em três regiões: $x < x'$, $x' < x < x''$ e $x > x''$. Na primeira e na terceira regiões, o valor de $[V(x) - E]$ é

positivo, pois o valor de $V(x)$ é sempre maior do que o valor de E. Na segunda região, $[V(x) - E]$ é negativo. Vemos de (5-45) que o sinal de $d^2\psi/dx^2$ é o mesmo que o sinal de ψ na primeira e terceira regiões, e que é oposto ao sinal de ψ na segunda região, pois $2m/\hbar^2$ é positivo. Isto significa que na primeira e na terceira regiões a curva ψ contra x terá concavidade para cima se o valor de ψ for positivo, e terá concavidade para baixo se ψ for negativo. Na segunda região, a curva terá concavidade para baixo se ψ for positivo, e para cima se ψ for negativo. As várias possibilidades estão mostradas na figura 5-13. Estabelecemos as bases para a nossa interpretação geométrica da equação de Schroedinger independente do tempo.

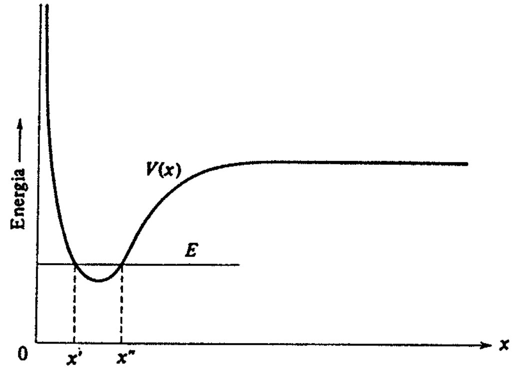


FIGURA 5-10. A energia potencial $V(x)$ usada em argumentos qualitativos referentes às soluções da equação de Schroedinger independente do tempo, e a energia total E escolhida para esses argumentos.

Para uma forma dada da energia potencial $V(x)$, a equação diferencial impõe uma relação entre $d^2\psi/dx^2$ e ψ que determina o comportamento *geral* de ψ. Se especificamos também o valor de ψ e de sua primeira derivada $d\psi/dx$ para algum valor da variável independente x, então o comportamento *particular* da variável dependente ψ é determinado, para todos os valores de x. A situação é completamente análoga a situações encontradas na mecânica clássica. Consideremos a equação diferencial para o oscilador harmônico simples clássico

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{Cx}{m}$$

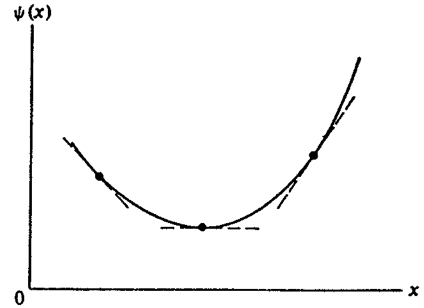


FIGURA 5-11. Uma curva que tem *concavidade para cima*. O valor da primeira derivada da função, representada no gráfico pela curva, cresce quando x cresce, de forma que a segunda derivada é positiva.

Esta é exatamente a lei de Newton para o movimento, $a = F/m$, com uma força restauradora linear cuja constante é C. Neste caso, x é a variável dependente, e a independente é t, mas fora isso a analogia é completa. A equação diferencial impõe uma relação entre x e sua segunda derivada que determina o comportamento geral de x como uma função de t. E se especificarmos também o valor de x e de sua primeira derivada dx/dt para algum valor de t (as condições iniciais do movimento), então o comportamento particular de x está determinado, para todos os valores de t.

Assim, seria possível utilizar a equação de Schroedinger independente do tempo, com os valores de $V(x)$ e E escolhidos, para determinar o comportamento de ψ para todos os x em termos dos valores supostos de ψ e de $d\psi/dx$ para algum valor particular de x. Cálculos quantitativos que fazem isto podem ser encontrados nos próximos capítulos, e, particularmente, no Apêndice F. Aqui obteremos resultados qualitativos a partir de argumentos baseados nas características da equação diferencial obtida. Os argumentos serão apresentados como "cálculos imaginários", com o mesmo espírito das experiências imaginárias de Einstein ou Bohr.

Na curva 1 da figura 5-14 indicamos qualitativamente os resultados de um tal cálculo, que foi iniciado a partir de valores supostos ψ e $d\psi/dx$ em um ponto conveniente x_0 na segunda região, e que então determinaram o comportamento de ψ no sentido crescente de x. Como tomamos o valor inicial de ψ positivo na região $x' < x < x''$, obtemos que a curva que descreve ψ

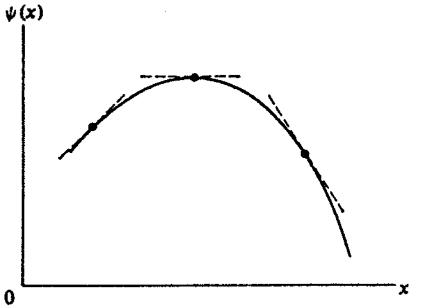


FIGURA 5-12. Uma curva que tem *concavidade para baixo*. O valor da primeira derivada da função decresce quando x cresce, de forma que a segunda derivada é negativa.

tem inicialmente concavidade para baixo. Ela permanece com esta concavidade até atingir a terceira região, $x > x''$, onde $[V(x) - E]$ muda de sinal. Embora a inclinação da curva fosse negativa em $x = x''$, ela se torna rapidamente zero, e depois positiva. Então ψ começa a crescer em valor, e as coisas rapidamente vão de mal a pior. A razão disto é que a equação diferencial mostra que a taxa de variação da inclinação, isto é, $d^2\psi/dx^2$, é proporcional à distância da curva ao eixo, isto é, ψ. Este primeiro cálculo produz um ψ que vai a infinito quando x fica grande. Obtemos (parte de) uma solução para a equação diferencial, mas uma que não é aceitável, pois uma autofunção aceitável se mantém finita.

A curva 2 da figura 5-14 indica o resultado de outra tentativa feita no sentido de obtermos uma solução aceitável. Não há significado em mudar o valor inicial suposto para ψ, pois isto iria apenas expandir ou contrair a escala vertical da curva, devido à linearidade da equação diferencial. O que foi feito foi mudar o valor inicial suposto para $d\psi/dx$. A tentativa não obteve sucesso, pois ψ se tornou negativa na região em que $[V(x) - E]$ é positiva. A curva ficou com concavidade para baixo, e foi para menos infinito.

A dificuldade em obter uma autofunção aceitável deve agora ser evidente. Também deve ser evidente, que, fazendo-se *exatamente* a escolha certa para o valor inicial de $d\psi/dx$, é possível

obter um ψ cujo comportamento aceitável para x crescente seja como indicado na curva 3 da figura 5-14. Para este ψ a curva tem concavidade para cima na terceira região porque ela se mantém acima do eixo x. Apesar disto, a curva não vira para cima porque ela se aproxima cada vez

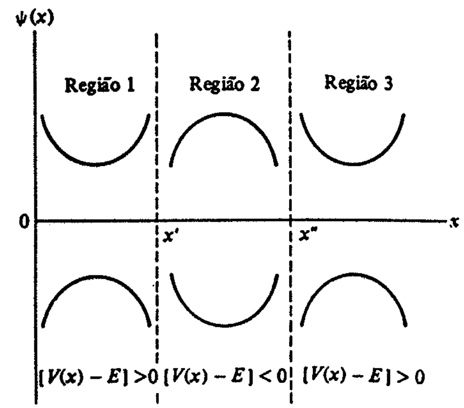


FIGURA 5-13. Ilustração da relação entre o sinal de ψ e o sinal de $d^2\psi/dx^2$ nas regiões definidas pelo sinal de $[V(x) - E]$. Pode-se resumir a relação dizendo-se que ψ tem *concavidade oposta* ao eixo x quando $[V(x) - E] > 0$, e *concavidade na direção* do eixo x quando $[V(x) - E] < 0$.

mais do eixo quando x cresce, e quanto mais ela se aproxima, menor é a concavidade para cima. Isto é, $d^2\psi/dx^2$ tende a zero quando ψ tende a zero, pois a equação diferencial diz que essas duas grandezas são proporcionais.

Na figura 5-14 também indicamos, com uma curva tracejada, os resultados da extensão de ψ da curva 3 no sentido de x decrescente. Da discussão precedente, esperamos que, em geral, ψ vá ou a mais infinito ou a menos infinito quando estendida para x decrescente. Isto não pode ser evitado fazendo-se o ajuste da escolha inicial de $d\psi/dx$, porque iria perturbar o comportamento aceitável para grandes x. Nem o valor infinito de ψ para x pequenos pode ser evitado juntando-se duas funções ψ diferentes com diferentes inclinações em $x = x_0$. Esta hipótese é rejeitada, pois para uma autofunção aceitável, $d\psi/dx$ é sempre contínua. Pela mesma razão, não podemos tentar que a própria ψ tenha uma descontinuidade. Somos forçados a concluir que, para o valor particular da energia E inicialmente escolhido, *não* há uma solução aceitável da equação de Schroedinger independente do tempo. A relação entre ψ e sua segunda derivada $d^2\psi/dx^2$, imposta pela equação diferencial para o dado $V(x)$ e para este E, é tal que ψ se aproximará de $\pm\infty$ ou para x grandes ou para x pequenos (ou para ambos). A solução da equação é instável, no sentido que tem uma tendência pronunciada a ir para infinito em regiões onde $E < V$.

No entanto, repetindo-se esse processo para muitas escolhas diferentes de E, será eventualmente possível encontrar um valor E_1 para o qual a equação de Schroedinger independente do tempo tem uma solução aceitável ψ_1. Na verdade, em geral existirá uma série de *valores possíveis para a energia total*, $E_1, E_2, E_3, \ldots$, para as quais a equação de Schroedinger independente do tempo tem *soluções aceitáveis* $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \ldots$ Na figura 5-15, indicamos a forma das três primeiras soluções aceitáveis. O comportamento de ψ_1, tanto para grandes quanto para pequenos x, é o mesmo comportamento da função mostrada na curva 3 da figura 5-14 para grandes x. Para $x < x_0$, o comportamento de ψ_2 é em princípio análogo ao comportamento de ψ_1, mas como sua segunda derivada é ligeiramente maior em módulo, ψ_2 cruza o eixo em algum valor de x menor do que x_0 e maior do que x'. Quando isto acontece, o sinal da segunda derivada muda, e a função fica com concavidade para cima. Em $x = x'$, a segunda derivada muda novamente

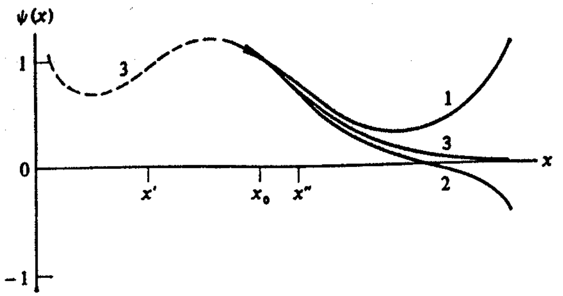


FIGURA 5-14. Três tentativas de obtenção de uma solução aceitável da equação de Schroedinger independente do tempo, para um dado valor da energia total E. As duas primeiras (1, 2) falharam porque a solução se tornava infinita para grandes x. A terceira (3) dá uma solução aceitável para grandes x, mas falha porque se torna infinita para pequenos x (curva tracejada).

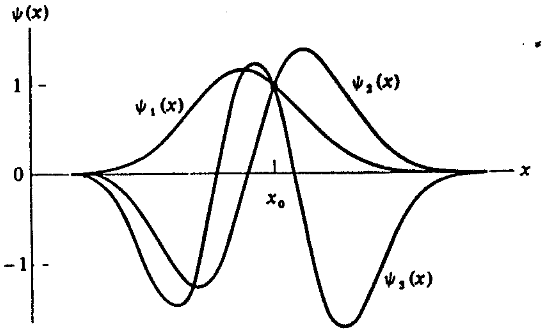


FIGURA 5-15. A forma das autofunções aceitáveis correspondentes aos três estados de menor energia possível para o potencial com um mínimo. Em $x = x_0$ todas as três autofunções têm o mesmo valor, mas ψ_3 tem a maior curvatura, pois corresponde à maior energia entre as três. As soluções são para o potencial da figura 5-10, e elas não são completamente simétricas em relação ao mínimo porque o potencial também não o é.

de sinal e, para $x < x'$, a função se aproxima gradualmente do eixo x.

Da figura 5-15 podemos ver que a energia possível E_2 é maior do que a energia possível E_1. Considere o ponto x_0, onde tanto ψ_1 quanto ψ_2 têm o mesmo valor. É claro da figura que nesse ponto a taxa de variação da inclinação de ψ_2 excede à de ψ_1, isto é

$$\left|\frac{d^2\psi_2}{dx^2}\right| > \left|\frac{d^2\psi_1}{dx^2}\right|$$

Usando isto na equação de Schroedinger independente do tempo, (5-45), obtemos que

$$|V(x) - E_2| > |V(x) - E_1|$$

Consultando a figura 5-10, é claro que, se isto é verdade em x_0, então

$$E_2 > E_1$$

já que $E > V(x)$ em x_0. Por meio de um argumento idêntico podemos mostrar que $E_3 > E_2$. É

também evidente que as diferenças de energia $E_2 - E_1$, $E_3 - E_2$, etc., não são infinitesimais, já que, por exemplo, a diferença na primeira desigualdade acima não é infinitesimal. Portanto os valores possíveis da energia são *bem separados* e formam um *conjunto discreto* de energias. Para uma partícula se movendo sob influência de um potencial independente do tempo $V(x)$, existem soluções aceitáveis para a equação de Schroedinger independente do tempo somente se a energia das partículas for *quantizada*, isto é, restrita a um conjunto discreto de energias E_1, E_2, E_3, . . .

Esta afirmação é válida enquanto a relação entre a energia potencial $V(x)$ e a energia total E for semelhante à mostrada na figura 5-10, no sentido que há dois valores da coordenada x' e x'', com $[V(x) - E]$ positivo para todos $x < x'$ e também positivo para $x > x''$. Mas para um potencial do tipo ilustrado na figura 5-9, isto é, um potencial com um valor limite V_l quando x fica muito grande, há geralmente apenas um número finito de valores da energia possível discretos que satisfazem à relação $E < V_l$. Isto está ilustrado na figura 5-16. Para $E > V_l$, a situação se modifica. Agora a molécula não está ligada (classicamente, a distância de separação x entre os átomos pode ter qualquer valor maior do que x'). Pelo menos no que se refere à equação de Schroedinger independente do tempo, temos agora duas regiões do eixo x: $x < x'$ e $x > x'$. Na segunda região, $[V(x) - E]$ será negativo para todos os valores de x, não importando quão grandes eles sejam. Mas, quando $[V(x) - E]$ é negativo, ψ tem concavidade para baixo se seu valor é positivo, e concavidade para cima se seu valor é negativo. Ela sempre tende a voltar ao eixo e é, portanto, uma função oscilatória. Conseqüentemente, não existirá o problema de $\psi(x)$ tender a infinito para grandes valores de x. Como podemos sempre fazer com que $\psi(x)$ se aproxime gradualmente do eixo para pequenos valores de x, por meio de uma escolha inicial de $d\psi/dx$ apropriada, poderemos achar uma autofunção aceitável para qualquer valor $E > V_l$. Assim os valores possíveis da energia *são distribuídos continuamente*, e dizemos que eles formam um *contínuo*. É evidente que se o potencial $V(x)$ tem seu valor restrito para pequenos valores de x, ou tanto

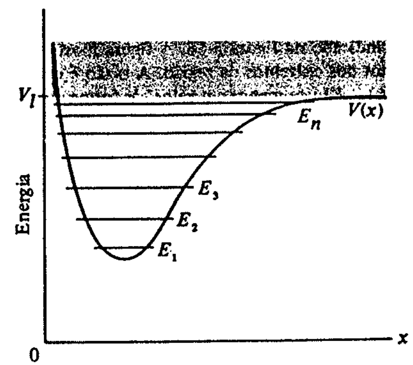


FIGURA 5-16. Ilustração das possíveis energias discretas E_n, que estão abaixo do valor limite V_l de um potencial $V(x)$, e o contínuo de E_n acima de V_l. Como $E_{n+1} - E_n$ a diminui quando $V(x)$ se aproxima de V_l, se a aproximação for suficientemente gradual poderemos ter um número infinito de $E_n < V_l$. Mas em geral há apenas um número finito de E_n.

para grandes quanto para pequenos valores de x, então as energias possíveis formarão um contínuo para todas as energias maiores do que o menor V_l.

A conclusão de nossos argumentos pode ser enunciada concisamente como se segue:

Quando a relação entre a energia total de uma partícula e sua energia potencial é tal que classicamente a partícula estaria confinada a uma região limitada do espaço, pois senão a energia potencial excederia a energia total fora da região, então a teoria de Schroedinger prevê que a

energia total é quantizada. Quando esta relação é tal que a partícula não estaria confinada em uma região limitada, então a teoria prevê que a energia total pode ter qualquer valor.

Como na mecânica clássica uma partícula limitada a uma região se moveria periodicamente entre os limites da região, as regras de Wilson-Sommerfeld para a antiga teoria quântica também fariam a previsão de uma quantização da energia da partícula em tais circunstâncias; mas essas regras de quantização eram um postulado da antiga teoria quântica, que tinham uma justificativa baseada na relação de de Broglie apenas para certos casos especiais. Em seu primeiro artigo sobre a mecânica quântica, Schroedinger escreveu:

"O fato essencial é que a misteriosa 'exigência de múltiplos de h' não mais entra nas regras de quantização; foi atingido, por assim dizer, um estágio anterior, sendo mostrado que essa exigência resulta do fato que uma certa função espacial (uma autofunção) é finita e unívoca".

EXEMPLO 5-12

Use os argumentos desenvolvidos nesta seção para esboçar conclusões *qualitativas* a respeito da forma da autofunção para um dos estados de mais alta energia de um oscilador harmônico simples. Compare então a função densidade de probabilidade correspondente com a que seria prevista para um oscilador harmônico clássico com a mesma energia.

O potencial $V(x)$ para um oscilador harmônico simples (veja o exemplo 5-3) está representado pela curva da figura 5-17. Na mesma figura, um dos altos valores possíveis para a energia total E está representado por uma linha horizontal. Segundo a equação de Schroedinger independente do tempo, (5-45),

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi$$

a autofunção ψ será uma função oscilatória dentro da região onde $[V(x) - E]$ é negativa, já que $d^2\psi/dx^2$ será negativa (com concavidade para baixo) se ψ for positiva nessa região, e positiva (com concavidade para cima) se ψ for negativa nesta região. Entretanto, ψ vai oscilar menos rapidamente nas proximidades dos extremos da região do que no centro, pois o valor de $d^2\psi/dx^2$, que determina a rapidez da oscilação de ψ, é proporcional ao valor de $[V(x) - E]$, e a diferença entre $V(x)$ e E vai ficando menor à medida que nos aproximamos dos extremos da região. Assim, a separação entre os zeros da função oscilatória cresce nas proximidades dos extremos dessa região, como está indicado na figura 5-18. A figura mostra a amplitude das oscilações em ψ crescendo quando nos aproximamos dos extremos da região. A razão é que ψ deve ter seu valor aumentado na região onde "se dobra", se $[V(x) - E]$ fica menor em valor, de forma que $d^2\psi/dx^2$, que é proporcional ao

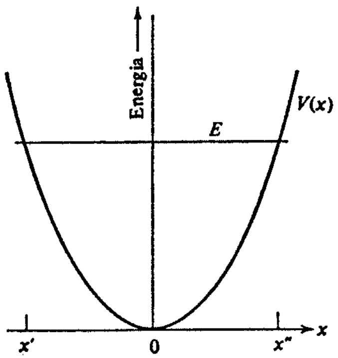


FIGURA 5-17. A energia potencial $V(x)$ e um dos valores possíveis para a energia total E de um oscilador harmônico simples.

produto $[V(x) - E]\psi$, continue a ter um valor suficientemente grande para que possa curvá-la. Observe que a figura 5-18 indica que ψ se aproxima gradualmente do eixo fora da região onde $[V(x) - E]$ é negativa, como é necessário que aconteça para uma autofunção aceitável para um estado ligado. Também observe que ψ cruza os pontos onde $[V(x) - E]$ muda de sinal, sem curvatura, porque tanto essa grandeza quanto $d^2\psi/dx^2$ são nulas nesse ponto.

A função densidade de probabilidade é basicamente o quadrado de ψ, como está indicado na figura 5-19 por uma curva sólida. A curva tracejada na mesma figura indica a densidade de probabilidade que seria esperada na mecânica clássica para uma partícula executando oscilações harmônicas simples no mesmo potencial com a mesma energia total. Como foi extensamente discutido no exemplo 5-6, a densidade de probabilidade clássica se torna relativamente grande próxima aos limites da região onde $[V(x) - E]$ é negativa, pois a

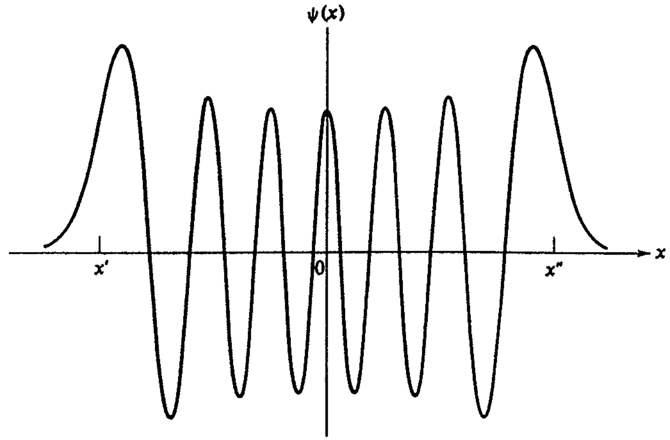


FIGURA 5-18. A autofunção para a décima terceira energia possível do oscilador harmônico simples. Os limites clássicos para o movimento são indicados por x' e x''.

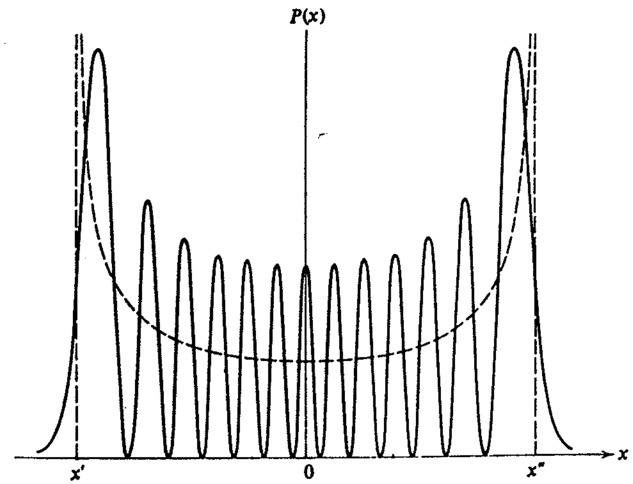


FIGURA 5-19. A curva sólida é a função densidade de probabilidade para a décima terceira energia possível do oscilador harmônico simples. A curva tracejada é a função densidade de probabilidade clássica para o movimento harmônico simples com a mesma energia, e ela é bastante próxima do valor médio da função flutuante da mecânica quântica. Compare com as funções para a primeira energia possível, mostradas na figura 5-3.

partícula se move mais lentamente nesta região. A figura na verdade mostra as densidades de probabilidade da mecânica quântica e clássica para um estado com energia apenas moderadamente grande E (na realidade, E_{11}), mas ela torna bem evidente a natureza da correspondência entre as densidades de probabilidade encontrada no limite clássico de grandes valores de E (E_n quando $n \to \infty$). Nesse limite, a densidade de probabilidade da mecânica quântica flutua entre distâncias tão pequenas que apenas seu comportamento médio, que está de acordo com a previsão clássica, pode ser detectado experimentalmente. E também, no limite clássico, a densidade de probabilidade clássica não chega a penetrar em uma distância razoável fora da região onde $[V(x) - E]$ é negativo, porque a distância de penetração é comparável à distância em que a densidade flutua. Isto está de acordo com o corte brusco previsto pela densidade de probabilidade clássica. Para um oscilador harmônico simples idealizado, $V(x)$ permanece proporcional a x^2, mesmo para grandes valores de x^2, e assim todas as energias possíveis são discretas. ▲

5-8 RESUMO

Um sistema quântico particular é descrito por uma função energia potencial particular Obtivemos que se o potencial independe do tempo, isto é, se pode ser escrito como $V(x)$, a equação de Schroedinger para o potencial leva imediatamente à equação de Schroedinger independente do tempo. Também obtivemos que soluções aceitáveis para a equação de Schroedinger independente do tempo só existem para certos valores da energia, que escrevemos em ordem crescente de energia como

$$E_1, E_2, E_3, \ldots, E_n, \ldots$$

Estas energias são chamadas os *autovalores* do potencial* $V(x)$: um potencial particular tem um conjunto particular de autovalores. Os primeiros autovalores formam um conjunto discreto. Entretanto, a menos que o potencial cresça ilimitadamente tanto para valores muito grandes quanto para valores muito pequenos de x, os autovalores se tornam continuamente distribuídos além de uma certa energia.

Correspondendo a cada autovalor há uma *autofunção*

$$\psi_1(x), \psi_2(x), \psi_3(x), \ldots, \psi_n(x), \ldots$$

que é uma solução da equação de Schroedinger independente do tempo para o potencial $V(x)$.

Para cada autovalor há também uma *função de onda* correspondente,

$$\Psi_1(x,t), \Psi_2(x,t), \Psi_3(x,t), \ldots, \Psi_n(x,t), \ldots$$

De (5-44), temos que essas funções de onda são

$$\psi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar}, \psi_2(x)e^{-iE_2t/\hbar}, \psi_3(x)e^{-iE_3t/\hbar}, \ldots, \psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}, \ldots$$

Cada função de onda é uma solução da equação de Schroedinger para o potencial $V(x)$.

O índice n, que toma valores inteiros sucessivos, e que é utilizado para designar um autovalor particular e suas correspondentes autofunção e função de onda, é chamado *número quântico*. Se o sistema é descrito pela função de onda $\Psi_n(x,t)$, dizemos que ele está no *estado quântico n*.

* Manteve-se a terminologia do original. Entretanto o leitor notará que os autovalores se referem à energia *total* da partícula e, portanto, à equação de Schroedinger independente do tempo como um todo (energia cinética + energia potencial) e não à energia potencial somente. (N. do T.)

Cada uma das funções de onda $\Psi_n(x,t)$ é uma solução particular da equação de Schroedinger para o potencial $V(x)$. Como essa equação é linear em relação à função de onda, esperamos que qualquer combinação linear dessas funções também seja uma solução. Isto foi verificado no exemplo 5-2 para o caso de uma combinação linear de duas funções de onda, mas a demonstração pode, claramente, ser estendida para mostrar que uma combinação linear arbitrária de *todas* as funções de onda que são soluções da equação de Schroedinger para um potencial particular $V(x)$, isto é,

$$\Psi(x,t) = c_1\Psi_1(x,t) + c_2\Psi_2(x,t) + \cdots + c_n\Psi_n(x,t) + \cdots \tag{5-46}$$

também é uma solução desta equação. Na verdade, essa expressão dá a forma mais geral da solução da equação de Schroedinger para um potencial $V(x)$. Sua generalidade pode ser apreciada se observarmos que ela é uma função composta de um número muito grande de diferentes funções combinadas em proporções determinadas pelas constantes ajustáveis c_n.

Deve ser observado que a equação de Schroedinger independente do tempo também é uma equação linear mas, ao contrário da equação de Schroedinger, ela contém explicitamente a energia total E. Portanto, uma combinação linear arbitrária de diferentes soluções satisfará à equação *apenas* se todas elas corresponderem ao mesmo valor de E. Veremos no próximo capítulo que há duas soluções diferentes da equação de Schroedinger independente do tempo correspondendo ao mesmo valor de E, porque a equação envolve uma segunda derivada. Veremos também que as duas soluções nem sempre são aceitáveis, mesmo para um valor possível de E.

EXEMPLO 5-13

Quando uma partícula está em um estado tal que uma medida de sua energia total pode dar apenas um único resultado, o autovalor E, ela é descrita pela autofunção

$$\Psi = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$$

Um exemplo (cuja tridimensionalidade não importa aqui) seria um elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio. Nesse caso, a função densidade de probabilidade

$$\Psi^*\Psi = \psi^*(x)e^{+iEt/\hbar}\psi(x)e^{-iEt/\hbar} = \psi^*(x)\psi(x)$$

não depende do tempo, como vimos anteriormente. Considere uma partícula em um estado tal que uma medida de sua energia total pode dar qualquer um entre dois resultados, o autovalor E_1 ou o autovalor E_2. Então a função de onda que descreve a partícula é

$$\Psi = c_1\psi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} + c_2\psi_2(x)e^{-iE_2t/\hbar}$$

Um exemplo seria um elétron que estivesse no processo de transição de um estado excitado para o estado fundamental do átomo. Mostre que, nesse caso, a função densidade de probabilidade é uma função oscilatória do tempo, e calcule a freqüência de sua oscilação.

Temos, para a densidade de probabilidade,

$$\Psi^*\Psi = [c_1^*\psi_1^*(x)e^{+iE_1t/\hbar} + c_2^*\psi_2^*(x)e^{+iE_2t/\hbar}][c_1\psi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} + c_2\psi_2(x)e^{-iE_2t/\hbar}]$$

Multiplicando os dois termos entre colchetes, obtemos quatro termos

$$\begin{aligned}\Psi^*\Psi = {} & c_1^*c_1\psi_1^*(x)\psi_1(x) + c_2^*c_2\psi_2^*(x)\psi_2(x) \\ & + c_2^*c_1\psi_2^*(x)\psi_1(x)e^{i(E_2-E_1)t/\hbar} \\ & + c_1^*c_2\psi_1^*(x)\psi_2(x)e^{-i(E_2-E_1)t/\hbar}\end{aligned} \tag{5-47}$$

A dependência temporal se cancela nos dois primeiros, mas não nos dois últimos. Estes dois termos contêm exponenciais complexas que oscilam no tempo com freqüência ν. Reescrevendo as exponenciais complexas como em (5-41a) e (5-41b), vemos imediatamente que

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{2\pi\hbar} = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (5\text{-}48)$$

Podemos fazer comentários muito interessantes a respeito dos resultados do exemplo 5-13. Consideremos um elétron no estado fundamental de um átomo de hidrogênio. Como o elétron poderia ser encontrado em qualquer posição onde a densidade de probabilidade tivesse um valor apreciável, a carga que ele tem não estaria confinada a uma posição particular. Assim, quando falamos de propriedades médias do elétron no átomo, é apropriado que falemos de sua distribuição de carga, que é proporcional à sua densidade de probabilidade. Como a densidade de probabilidade é independente do tempo no estado fundamental, a distribuição de carga também o é. Mas mesmo no eletromagnetismo clássico, uma distribuição estática de carga não emite radiação. Vemos que a mecânica quântica nos dá uma forma de resolver o paradoxo da antiga teoria quântica relativo à estabilidade dos átomos em seus estados fundamentais e à emissão de radiação.

Átomos excitados emitem radiação, e eventualmente voltam a seus estados fundamentais. Considere um elétron no processo de transição de um estado excitado para o estado fundamental de um átomo de hidrogênio. Sua densidade de probabilidade e, portanto, a distribuição de carga associada estão oscilando no tempo com a freqüência dada por (5-48)

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

onde E_2 é a energia do estado excitado e E_1, a do estado fundamental. Segundo o eletromagnetismo clássico, esperaríamos que essa distribuição de carga emitisse radiação com a mesma freqüência; mas esta é também precisamente a freqüência do fóton que Bohr e Einstein afirmaram que seria emitido, já que a energia desse fóton seria $E_2 - E_1$. É claro que isto não poderia acontecer para um elétron no estado fundamental do átomo, porque *não* há um estado de menor energia com o qual o estado fundamental se misture e produza uma densidade de probabilidade ou uma distribuição de carga oscilatória.

Além de prever corretamente as freqüências dos fótons emitidos em transições atômicas, a mecânica quântica também prevê corretamente as probabilidades por segundo de que as transições ocorram. Obteremos essas previsões no Capítulo 8 por meio de uma extensão simples do cálculo do exemplo 5-13. Veremos que as regras de seleção desconcertantes da antiga teoria quântica são uma conseqüência imediata dessas previsões.

Schroedinger enfatizou o fato de que sua teoria fornece um modelo físico do processo de emissão da radiação por átomos excitados muito mais atraente do que o dado pela teoria de Bohr. Na discussão das vantagens de sua teoria, ele escreveu: "Dificilmente será necessário salientar como seria muito mais gratificante conceber uma transição quântica como uma troca de energia de um modo de vibração para outro, do que encará-la como um salto de elétrons".

QUESTÕES

1. Por que ocorrem dificuldades na aplicação do postulado de de Broglie, $\lambda = h/p$, a uma partícula cujo momento tem módulo variável?

2. Como o postulado de de Broglie entra na teoria de Schroedinger?

3. A evidência experimental de que a relação de de Broglie-Einstein, $\nu = E/h$, se aplica a funções de onda para partículas materiais é tão firme quanto a evidência de que ela se aplica ondas eletromagnéticas e fótons? A evidência de que ela se aplica a funções de onda é tão firme quanto a evidência de que $\lambda = h/p$ se aplica a funções de onda?

4. Qual seria o efeito sobre a teoria de Schroedinger da mudança na definição de energia total, na relação $\nu = E/h$, se adicionássemos a energia de repouso constante da partícula à energia?

5. Por que a equação de Schroedinger não é válida para partículas relativísticas?

6. Newton deduziu suas equações de movimento ou mostrou, por meio de argumentos, a sua plausibilidade?

7. Justifique por que a equação de Schroedinger é escrita em termos da energia potencial e não da força.

8. Por que é tão importante que a equação de Schroedinger seja linear em relação à função de onda?

9. A massa m de uma partícula aparece explicitamente na equação de Schroedinger, mas sua carga não, embora ambas possam afetar seu movimento. Por quê?

10. As equações de onda da física clássica contêm uma segunda derivada espacial e uma segunda derivada temporal. A equação de Schroedinger contém uma segunda derivada espacial e uma primeira derivada temporal. Use esses fatos para explicar por que as soluções das equações de onda clássica podem ser funções reais, enquanto as soluções da equação de Schroedinger devem ser funções complexas.

11. Por que a equação de Schroedinger contém uma primeira derivada temporal?

12. Explique por que não é possível medir-se o valor de uma grandeza complexa.

13. No eletromagnetismo, calculamos a intensidade de uma onda tomando o quadrado de sua amplitude. Por que não fazemos exatamente o mesmo com as ondas da mecânica quântica?

14. Considere uma onda de água se propagando na superfície do oceano. Se ninguém estivesse observando a onda, ou mesmo pensando nela, você diria que esta onda existe? Você daria

automaticamente a mesma resposta para uma onda da mecânica quântica? Se não, por quê?

15. Qual é a relação básica entre as propriedades de uma função de onda e o comportamento da partícula associada a ela?

16. Por que a função densidade de probabilidade tem que ser real, não negativa, e de valor finito e definido em todos os pontos?

17. Explique com palavras o que significa normalizar uma função de onda.

18. Se a condição de normalização não for aplicada, por que uma função de onda pode ser multiplicada por qualquer fator constante e ainda assim continuar sendo uma solução da equação de Schroedinger?

19. Por que a mecânica quântica de Schroedinger fornece apenas informações estatísticas? Em sua opinião, isto reflete um fracasso da teoria ou uma propriedade da natureza?

20. Devido a que a função de onda que descreve o comportamento de uma partícula satisfaz a uma equação diferencial, sua evolução no tempo é perfeitamente previsível. Como este fato se ajusta ao princípio da incerteza?

21. Enuncie com palavras o significado do valor esperado de x.

22. Por que é necessário utilizar um operador diferencial no cálculo do valor esperado de p?

23. Existem outros exemplos na ciência, na engenharia ou na matemática em que operadores diferenciais estejam relacionados a grandezas físicas?

24. Você acha legítimo dizer que *resolvemos* uma equação diferencial quando adivinhamos a forma da solução e então verificamos por substituição esta adivinhação?

25. Explique brevemente o significado de uma autofunção bem comportada no contexto da mecânica quântica de Schroedinger.

26. Por que uma autofunção deve ser bem comportada para ser aceitável na teoria de Schroedinger?

27. Explique em duas ou três frases como a quantização da energia está relacionada ao caráter bem comportado de autofunções aceitáveis.

28. Por que ψ é necessariamente uma função oscilatória, quando $V(x) < E$?

29. Por que ψ tende a ir a infinito quando $V(x) > E$?

30. É possível que um valor possível da energia total E de um sistema seja menor do que o valor mínimo de sua energia potencial $V(x)$? Dê um argumento qualitativo, nos moldes dos argumentos da seção 5-7, para justificar sua resposta.

31. Vimos vários exemplos do resultado geral de que o menor valor possível da energia total E, para uma partícula ligada em um potencial $V(x)$, está acima do valor mínimo de $V(x)$. Use o princípio da incerteza e dê um argumento qualitativo que explique por que isto deve ser assim.

32. Se uma partícula não está ligada em um potencial, sua energia total não é quantizada. Isto significa que o potencial *não* tem efeito sobre o comportamento da partícula? Que efeito você esperaria que ele tivesse?

PROBLEMAS

1. Se as funções de onda $\Psi_1(x,t)$, $\Psi_2(x,t)$ e $\Psi_3(x,t)$ são três soluções da equação de Schroedinger para um potencial particular $V(x,t)$, mostre que a combinação linear arbitrária $\Psi(x,t) = c_1\Psi_1(x,t) + c_2\Psi_2(x,t) + c_3\Psi_3(x,t)$ também é uma solução desta equação.

2. Em um certo instante, uma função de onda depende da posição conforme está mostrado na figura 5-20. (a) Se fosse feita uma medida que possa localizar a partícula associada em um elemento dx do eixo x nesse instante, onde seria maior a probabilidade de encontrá-la? (b) Onde seria menor esta probabilidade? (c) As chances de que ela seja encontrada em *qualquer* valor positivo do eixo x seriam melhores do que as chances de que seja encontrada em *qualquer* valor negativo?

3. (a) Determine a freqüência ν da parte dependente do tempo da função de onda, citada no exemplo 5-3, para o estado de menor energia de um oscilador harmônico simples. (b) Use esse valor de ν, e a relação de de Broglie-Einstein, $E = h\nu$, para calcular a energia total E do oscilador. (c) Use este valor de E para mostrar que os limites para o movimento clássico do oscilador, encontrados no exemplo 5-6, podem ser escritos como $x = \pm\hbar^{1/2}/(Cm)^{1/4}$.

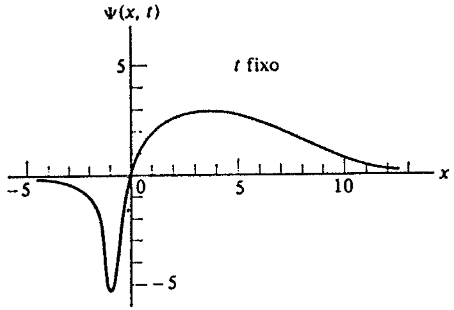


FIGURA 5-20. A dependência espacial de uma função de onda considerada no problema 2, calculada em um certo instante.

4. Calculando a integral de normalização clássica no exemplo 5-6, determine o valor da constante B^2 que satisfaz à exigência de que a probabilidade total de encontrar a partícula no oscilador clássico em algum ponto entre seus limites para o movimento deva ser igual a um.

5. Use os resultados dos exemplos 5-5, 5-6 e 5-7 para calcular a probabilidade de encontrar uma partícula, no estado de menor energia de um oscilador harmônico simples quântico, entre os limites clássicos do movimento. (Sugestão: (i) Os limites clássicos do movimento são expressos de forma conveniente no item (c) do problema 3. (ii) A integral definida que será obtida pode ser expressa como uma integral de probabilidade normal, ou uma função erro. Ela pode então ser imediatamente calculada, consultando-se tabelas matemáticas. De forma alternativa, a integral definida pode ser calculada fazendo-se o gráfico do integrando em papel quadriculado, e contando os quadrados, para obter a área limitada pela curva que descreve o integrando, o eixo e os limites.)

6. A temperaturas suficientemente baixas, um átomo de uma molécula diatômica vibrando é um oscilador harmônico simples em seu estado de menor energia, porque ele está ligado ao outro átomo por uma força restauradora linear. (A força é restauradora, pelo menos aproximadamente, porque as vibrações moleculares são muito pequenas.) A constante C da força para uma molécula típica tem um valor de aproximadamente 10^3 N/m. A massa do átomo é de cerca de 10^{-26} kg. (a) Use estes números para calcular os limites para o movimento clássico a partir da fórmula citada no problema 3c. (b) Compare a distância entre esses limites às dimensões de uma molécula diatômica típica, e discuta o que esta comparação implica em relação ao comportamento de uma tal molécula a temperaturas muito baixas.

7. Use a função de onda para a partícula em uma caixa, verificada no exemplo 5-9, com o valor de A determinado no exemplo 5-10, para calcular a probabilidade de que, em uma medida, a partícula seja encontrada dentro de uma região medindo $a/3$, considerada a partir do extremo direito da caixa (cujo comprimento é a). A partícula está em seu estado de menor energia. (b) Compare com a probabilidade que seria prevista classicamente, a partir de um cálculo bem simples semelhante ao feito no exemplo 5-6.

8. Use os resultados do exemplo 5-9, para estimar a energia total de um nêutron, de massa de cerca de 10^{-27} kg, quando supomos que ele se move livremente dentro de um núcleo com dimensões lineares de aproximadamente 10^{-14} m, mas que está estritamente confinado ao núcleo. Expresse a estimativa em MeV. Ela será próxima da energia real de um nêutron no estado de menor energia de um núcleo típico.

9. (a) Seguindo o processo do exemplo 5-9, verifique que a função de onda

$$\Psi(x,t) = \begin{cases} A \operatorname{sen} \dfrac{2\pi x}{a} e^{-iEt/\hbar} & -a/2 < x < +a/2 \\ 0 & x < -a/2 \text{ ou } x > +a/2 \end{cases}$$

é uma solução para a equação de Schroedinger na região $-a/2 < x < +a/2$, para uma partícula que se move livremente nessa região, mas que está estritamente confinada a ela. (b) Determine também o valor da energia total E da partícula nesse primeiro estado excitado do sistema, e compare com a energia total do estado fundamental, o de mais baixa energia, obtida no exemplo 5-9. (c) Trace um gráfico da dependência espacial dessa função de onda. Compare com a função de onda do estado fundamental da figura 5-7 e dê um argumento qualitativo que relacione a diferença entre as duas funções de onda com a diferença nas energias totais dos dois estados.

10. (a) Normalize a função de onda do problema 9, ajustando o valor da constante multiplicativa A de forma que a probabilidade total de encontrar a partícula associada em algum ponto da região de comprimento a seja um. (b) Compare com o valor de A obtido no exemplo 5-7 na normalização da função de onda do estado fundamental. Discuta a comparação.

11. Calcule o valor esperado de x, e o valor esperado de x^2, para a partícula associada à função de onda do problema 10.

12. Calcule o valor esperado de p, e o valor esperado de p^2, para a partícula associada à função de onda do problema 10.

13. (a) Use as grandezas calculadas nos dois problemas precedentes para calcular o produto das incertezas na posição e no momento da partícula no primeiro estado excitado do sistema considerado. (b) Compare com o produto das incertezas quando a partícula está no estado de menor energia do sistema, obtido no exemplo 5-10. Explique por que os produtos das incertezas são diferentes.

14. (a) Calcule os valores esperados da energia cinética e da energia potencial para uma partícula no estado de menor energia de um oscilador harmônico simples, usando a função de onda do exemplo 5-7. (b) Compare com as médias no tempo das energias cinética e potencial para um oscilador harmônico simples clássico com a mesma energia total.

15. No cálculo do valor esperado do produto da posição pelo momento, surge uma ambigüidade, porque não é evidente qual das duas expressões

$$\overline{xp} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi\, dx$$

$$\overline{px} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)x\Psi\, dx$$

deve ser usada. (Na primeira expressão, $\partial/\partial x$ opera sobre Ψ; na segunda, opera sobre $x\Psi$.) (a) Mostre que nenhuma das duas é aceitável, porque ambas violam a exigência óbvia de que $\overline{xp}$ deve ser real, já que é mensurável. (b) Mostre então que a expressão

$$\overline{xp} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi\left[\frac{x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)+\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)x}{2}\right]\Psi\, dx$$

é aceitável, porque satisfaz a essa exigência. (Sugestão: (i) Uma grandeza é real se ela é igual a seu complexo conjugado. (ii) Tente integrar por partes. (iii) Em qualquer caso realístico, a função de onda sempre se anula para $x = \pm\infty$.)

16. Mostre por substituição direta na equação de Schroedinger que a função de onda

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$$

satisfaz à equação se a autofunção $\psi(x)$ satisfaz à equação de Schroedinger independente do tempo para um potencial $V(x)$.

17. Escreva a equação de onda clássica para uma corda cuja densidade por unidade de comprimento varia com x. (b) Separe-a então em duas equações diferenciais ordinárias. e mostre que a equação em x é bastante análoga à equação de Schroedinger independente do tempo.

18. Usando uma extensão do processo que leva a (5-31), obtenha a equação de Schroedinger para uma partícula de massa m se movendo em três dimensões (descritas por coordenadas retangulares x, y e z).

19. Separe a equação de Schroedinger no problema 18, para um potencial independente do tempo, em uma equação de Schroedinger independente do tempo e uma equação para a dependência temporal da função de onda. (b) Compare com as equações correspondentes a uma dimensão, (5-37) e (5-38), e explique as semelhanças e as diferenças.

20. (a) Separe a equação de Schroedinger independente do tempo do problema 19 em três equações de Schroedinger independentes do tempo, uma para cada coordenada. (b) Compare-as com (5-37). (c) Explique claramente o que devemos supor a respeito da forma da energia potencial de forma a tornar a separação possível, e qual é o significado físico desta hipótese. (d) Dê um exemplo de um sistema que teria um potencial deste tipo.

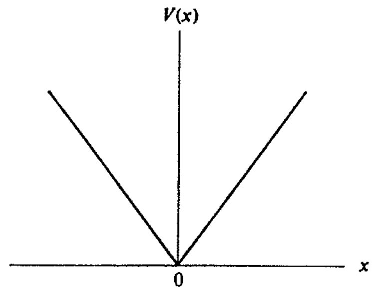


FIGURA 5-21. A função potencial considerada no problema 21.

21. Considere uma partícula se movendo sob influência do potencial $V(x) = C|x|$, onde C é uma constante, que está ilustrado na figura 5-21. (a) Use argumentos qualitativos, bastante semelhantes aos do exemplo 5-12, para fazer um esboço da primeira autofunção e da décima autofunção para o sistema. (b) Faça um esboço das duas funções densidade de probabilidade correspondentes. (c) Use então a mecânica clássica para calcular, da forma feita no exemplo 5-6, as funções densidade de probabilidade previstas por esta teoria. (d) Trace um gráfico das funções densidade de probabilidade clássicas juntamente com as funções densidade de probabilidade quânticas, e discuta brevemente sua comparação.

22. Considere uma partícula se movendo em um potencial $V(x)$ desenhado na figura 5-22. Para os seguintes intervalos de valores da energia total E, diga quando há algum valor possível de E, e, se isto ocorre, se eles são separados discretamente ou distribuídos continuamente. (a) $E < V_0$, (b) $V_0 < E < V_1$, (c) $V_1 < E < V_2$, (d) $V_2 < E < V_3$, (e) $V_3 < E$.

23. Considere uma partícula se movendo no potencial $V(x)$ ilustrado na figura 5-23, que tem uma região retangular de profundidade V_0 e largura a, no qual a partícula pode estar ligada. Estes parâmetros estão relacionados com a massa m da partícula de uma forma tal que o estado de menor energia possível E_1 se encontra a uma energia de aproximadamen-

te $V_0/4$ acima do "fundo". Use argumentos qualitativos para fazer um esboço da forma aproximada da autofunção correspondente $\psi_1(x)$.

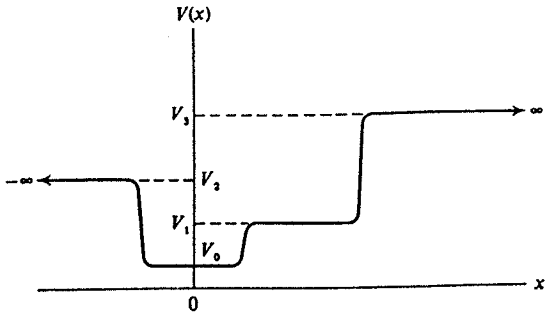


FIGURA 5-22. O potencial considerado no problema 22.

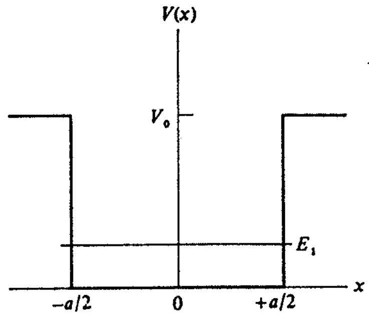


FIGURA 5-23. O potencial considerado no problema 23.

24. Suponha que o fundo da função potencial do problema 23 seja modificado pela adição de uma saliência no centro, de altura aproximadamente $V_0/10$ e largura $a/4$. Isto é, suponha que agora o potencial se pareça com o da ilustração da figura 5-24. Considere qualitativamente o que ocorre com a curvatura da autofunção na região da saliência, e como isto, por sua vez, irá afetar o problema de obter um comportamento aceitável para a autofunção na região externa ao poço. A partir dessas considerações, faça uma previsão, de forma qualitativa, do efeito da saliência sobre o valor da menor energia possível E_1.

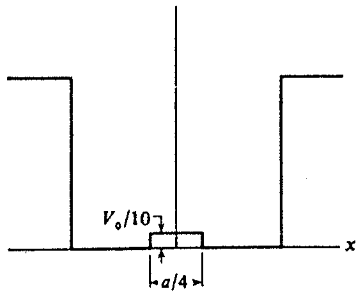


FIGURA 5-24. Uma saliência retangular adicionada ao fundo do potencial da figura 5-23.

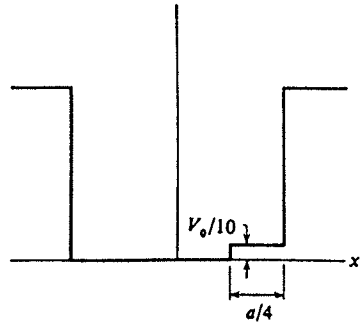


FIGURA 5-25. A mesma saliência retangular da figura 5-24, deslocada para o canto do potencial.

25. Devido à saliência do problema 24 ser pequena, uma boa aproximação para a menor energia possível da partícula pode ser obtida tomando-a como a soma da energia quando não há saliência com o valor esperado da energia potencial extra representada pela saliência, tomando a Ψ correspondente à ausência de saliência para o cálculo do valor esperado. Usando esse ponto de vista, faça a previsão de se uma saliência do mesmo "tamanho", mas localizada no canto do fundo, como na figura 5-25, teria um efeito igual, maior ou menor sobre a menor energia possível da partícula, comparado ao efeito da saliência no centro. (Sugestão: Faça um esboço do produto $\Psi^*\Psi$ e da função energia potencial que descreve a saliência no centro. Considere então qualitativamente o efeito de mover a saliência para o canto na integral deste produto.)

26. Substituindo na equação de Schroedinger independente do tempo o potencial ilustrado na figura 5-23, mostre que à direita da região onde a partícula estaria ligada a autofunção tem a forma matemática

$$\psi(x) = Ae^{-[\sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar]x} \qquad x > +a/2$$

27. Usando a densidade de probabilidade correspondente à autofunção do problema 26, escreva uma expressão para estimar a distância D fora da região de ligação do potencial na qual haverá uma probabilidade apreciável de encontrar a partícula. (Sugestão: Considere D se estendendo até o ponto no qual $\Psi^*\Psi$ é menor do que e^{-1} vezes o seu valor na borda da região de ligação. Este critério é semelhante ao utilizado freqüentemente no estudo de circuitos elétricos.)

28. O potencial ilustrado na figura 5-23 dá uma boa descrição das forças que atuam sobre um elétron se movendo através de um bloco de metal. A diferença de energia $V_0 - E$, para o elétron de maior energia, é a função trabalho para o metal. Tipicamente, $V_0 - E \simeq 5$ eV. (a) Use esse valor para estimar a distância D do problema 27. (b) Comente os resultados da estimativa.

29. Considere a autofunção ilustrada na parte superior da figura 5-26. (a) Qual dos três potenciais ilustrados na parte inferior da figura poderia levar a tal autofunção? Dê argumentos qualitativos que justifiquem sua resposta. (b) A autofunção mostrada não é a correspondente ao estado de menor energia possível para o potencial. Trace um esboço da forma da autofunção que corresponde à menor energia. (c) Indique em outro esboço o inter-

valo de energias no qual você esperaria estados de energia possíveis discretos e o intervalo de energias no qual você esperaria que os estados de energia possíveis fossem distribuídos continuamente.

30. (a) Use o processo de integração numérica, desenvolvido no Apêndice F, para achar o valor da menor energia possível E_1, e a forma da autofunção correspondente $\psi_1(x)$, para uma partícula de massa m se movendo no potencial

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < -a/2 \text{ ou } x > +a/2 \\ 0 & -a/2 < x < +a/2 \end{cases}$$

Como será demonstrado no Capítulo 6, devido ao fato que $V(x)$ cresce ilimitadamente quando x está fora da região de comprimento a, a partícula fica terminantemente proibida de ser encontrada fora dessa região. Portanto $\psi_1(x)$ tende a zero quando $x = \pm a/2$. Argumentos de simetria mostram que para a autofunção do estado de menor energia $d\psi_1(x)/dx$ é zero em $x = 0$. (Sugestão: O parâmetro α não pode ser definido neste problema, mas o parâmetro C ainda pode ser diretamente definido em termos de E_1.) (b) Compare o valor de E_1 que você obteve com a solução exata deste problema obtida analiticamente no exemplo 5.9.

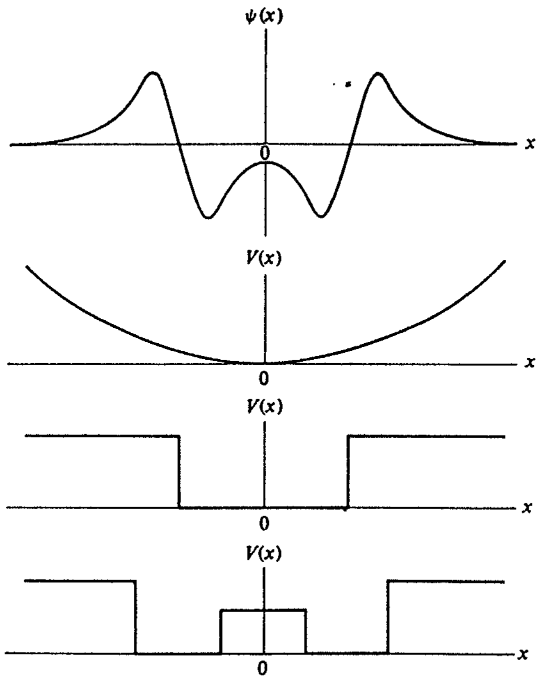


FIGURA 5-26. Uma autofunção (curva *ao alto*) e três formas possíveis (curvas *abaixo*) da energia potencial considerada no problema 29.

31. Faça o mesmo cálculo indicado no problema 30 para o mesmo potencial, agora contendo uma saliência retangular de altura v_0 e largura $a/2$, centrado no fundo da região de ligação. Isto é,

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < -a/2 \text{ ou } x > +a/2 \\ 0 & -a/2 < x < -a/4 \text{ ou } +a/4 < x < +a/2 \\ v_0 & -a/4 < x < +a/4 \end{cases}$$

Considere que v_0 tem o valor

$$v_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

O problema 17 do próximo capítulo pede uma solução analítica da equação de Schroedinger independente do tempo para este potencial. (Sugestão: Uma escolha inicial apropriada de E_1 pode ser obtida das considerações qualitativas do problema 24.)

32. Repita a integração numérica do Apêndice F para valores possíveis de E de maior energia, e ache o primeiro estado excitado do potencial tratado naquele apêndice. (Sugestão: (i) Para este estado, $\psi = 0$ em $u = 0$. (ii) Considere que $d\psi/du = +1$ neste ponto, já que a linearidade permite que ela tome qualquer valor. (iii) A autofunção se parece com uma onda senoidal que se ajusta completamente à região do poço.)

33. Usando as duas primeiras funções de onda normalizadas $\Psi_1(x,t)$ e $\Psi_2(x,t)$ para uma partícula se movendo livremente em uma região de comprimento a, mas estritamente confinada a essa região, construa a combinação linear

$$\Psi(x,t) = c_1 \Psi_1(x,t) + c_2 \Psi_2(x,t)$$

Obtenha então uma relação envolvendo as constantes ajustáveis c_1 e c_2 que, quando satisfeita, garanta que $\Psi(x,t)$ também está normalizada. As funções de onda normalizadas $\Psi_1(x,t)$ e $\Psi_2(x,t)$ são obtidas no exemplo 5.10 e no problema 10.

34. (a) Usando a função de onda "mista" normalizada do problema 33, calcule o valor esperado da energia total E da partícula em termos das energias E_1 e E_2 dos dois estados e dos valores c_1 e c_2 dos parâmetros da combinação. (b) Interprete cuidadosamente o significado de seu resultado.

35. Se a partícula descrita pela função de onda do problema 33 for um próton se movendo em um núcleo, ela dará origem a uma distribuição de carga que oscila no tempo com a mesma freqüência que a freqüência das oscilações de sua densidade de probabilidade. (a) Calcule essa freqüência para valores de E_1 e E_2 correspondentes a um próton de massa de 10^{-27} kg e dimensões nucleares de 10^{-14} m. (b) Calcule também a freqüência e a energia do fóton que seria emitido por essa distribuição de carga oscilante quando o próton passar do estado excitado para o estado fundamental. (c) Em qual região do espectro eletromagnético está este fóton?

6

Soluções da Equação de Schroedinger Independente do Tempo

6

Soluções da Equação de Schroedinger Independente do Tempo

6-1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, vamos obter muitas previsões interessantes relativas a fenômenos quânticos. Vamos também discutir algumas das experiências que confirmam as previsões, e algumas das importantes aplicações práticas dos fenômenos. As previsões serão obtidas através da resolução da equação de Schroedinger independente do tempo para diferentes formas da função energia potencial $V(x)$, para obtenção das autofunções, autovalores e funções de onda; e, com a posterior utilização dos processos desenvolvidos no capítulo anterior, para a interpretação do significado físico dessas grandezas.

Nossa abordagem será bastante sistemática. Começaremos tratando a forma mais simples possível para o potencial $V(x) = 0$. Então gradualmente adicionaremos complexidade a ele. Com cada novo potencial tratado, o estudante obterá uma nova compreensão da mecânica quântica e do comportamento de sistemas microscópicos. Neste processo, ele deve começar a desenvolver uma intuição para com a mecânica quântica, da mesma forma que desenvolveu uma intuição para com a mecânica clássica através do uso repetido dessa teoria.

Os potenciais considerados nas primeiras seções deste capítulo não serão capazes de ligar uma partícula, pois não há regiões onde eles possuam depressões. Embora a quantização discreta da energia não seja obtida com estes potenciais, obteremos outros fenômenos fundamentais. Além do fato de que eles se ajustam naturalmente ao início de nossa abordagem sistemática, outra razão para tratarmos potenciais que não são capazes de ligar uma partícula em primeiro lugar é que assim enfatizamos sua importância. Provavelmente a metade dos estudos sendo *atualmente* feitos na mecânica quântica se referem a partículas não ligadas.

É verdade, entretanto, que a maioria das aplicações *iniciais* da mecânica quântica era relativa a partículas ligadas. A maioria dos aspectos da estrutura dos átomos, moléculas e sólidos são exemplos de problemas de partículas ligadas, assim como muitos dos aspectos da estrutura nuclear também o são. Como estes são tópicos sobre os quais nos concentraremos nos capítulos restantes desse livro, alguns estudantes (ou instrutores) podem preferir pular diretamente para a seção 6-7, que é a primeira a tratar de potenciais capazes de ligar uma partícula, ou para a seção 6-8, que trata um caso especial importante. Estas seções são bastante auto-suficientes, de forma a fazer com que esses saltos possam ser efetuados sem muita dificuldade.

Em todo este capítulo, trabalharemos apenas com potenciais independentes do tempo, já que apenas para esses potenciais é que a equação de Schroedinger independente do tempo tem significado. Além disso, nos restringiremos a uma única dimensão, pois isto simplifica a matemática, e ao mesmo tempo nos permite demonstrar a maioria dos fenômenos quânticos interessantes. As exceções óbvias são os fenômenos que envolvem o momento angular, pois esta grandeza não tem significado em uma dimensão. Devido a que o momento angular desempenha um papel fundamental na estrutura atômica, o próximo capítulo começa estendendo o nosso desenvolvimento da mecânica quântica para três dimensões.

6-2 O POTENCIAL NULO

A equação de Schroedinger independente do tempo mais simples é aquela na qual $V(x)$ = constante. Uma partícula se movendo sob ação de um potencial desse tipo é uma *partícula livre*, pois a força que atua sobre ela é $F = -dV(x)/dx = 0$. Como isto é verdade qualquer que seja o valor da constante, não perdemos em generalidade se escolhermos a constante aditiva arbitrária, que sempre aparece na definição do potencial, de forma tal que

$$V(x) = 0 \tag{6-1}$$

Sabemos que na mecânica clássica uma partícula livre pode estar ou em repouso ou se movendo com momento constante p. Em qualquer um dos casos, a energia total E é uma constante.

Para obter o comportamento previsto pela mecânica quântica para uma partícula livre, resolvemos a equação de Schroedinger independente do tempo, (5-43), fazendo $V(x) = 0$. Com esta forma para o potencial, a equação fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \tag{6-2}$$

As soluções são as autofunções $\psi(x)$, e as funções de onda $\Psi(x,t)$, segundo (5-44), são

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} \tag{6-3}$$

Os autovalores E são iguais à energia total da partícula. Da discussão qualitativa feita na seção 5-7, sabemos que deve existir uma solução aceitável da equação de Schroedinger independente do tempo para este potencial para *qualquer* valor de $E \geqslant 0$.

Já conhecemos, é claro, uma forma para a função de onda da partícula livre, a partir dos argumentos que levaram à obtenção da equação de Schroedinger. Esta função de onda, (5-23), é

$$\Psi(x,t) = \cos(kx - \omega t) + i \operatorname{sen}(kx - \omega t)$$

Reescrevendo-a na forma de uma exponencial complexa, temos

$$\Psi(x,t) = e^{i(kx-\omega t)} \tag{6-4a}$$

O número de onda angular k e a freqüência angular ω são dados por

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \qquad \text{e} \qquad \omega = \frac{E}{\hbar} \tag{6-4b}$$

Podemos desmembrar a exponencial em um produto de dois fatores

$$\Psi(x,t) = e^{ikx}e^{-i\omega t} = e^{ikx}e^{-iEt/\hbar}$$

Comparando então com a forma geral da função de onda, escrita em (6-3),

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$$

fica evidente que

$$\psi(x) = e^{ikx} \qquad \text{onde} \qquad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{6-5}$$

Isto é, a exponencial complexa de (6-5) dá a forma de uma autofunção para a partícula livre, correspondendo ao autovalor E.

Uma função de onda $\Psi(x,t) = e^{i(kx-\omega t)}$ representa uma onda que se propaga. Isto pode ser visto, por exemplo, a partir do fato de que os nós da parte real da função de onda estão localizados nas posições onde $kx - \omega t = (n + 1/2)\pi$, com $n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ Isto ocorre porque a parte real de $\Psi(x,t)$, que é $\cos(kx - \omega t)$, tem valor zero sempre que $kx - \omega t = (n + 1/2)\pi$. Portanto, os nós ocorrem sempre que $x = (n + 1/2)\pi k + \omega t/k$, e, como estes valores de x aumentam à medida que t aumenta, os nós se movem no sentido de x crescente. A conclusão está ilustrada na parte superior da figura 6-1, que mostra gráficos da parte real de $\Psi(x,t)$ em instantes de tempo sucessivos. Para essa função de onda, a densidade de probabilidade $\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$, ilustrada na parte inferior da figura 6-1, não transmite nenhuma idéia de movimento.

A intuição nos sugere que, para o mesmo valor de E, deveria existir também uma função de onda que representasse uma onda se propagando no sentido de x decrescente. O argumento precedente indica que essa função de onda seria escrita com o sinal de kx trocado, isto é*,

$$\Psi(x,t) = e^{i(-kx-\omega t)} \tag{6-6}$$

A autofunção correspondente seria

$$\psi(x) = e^{-ikx} \qquad \text{onde} \qquad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{6-7}$$

É fácil ver que esta autofunção é também uma solução da equação de Schroedinger independente do tempo para $V(x) = 0$. Na verdade, qualquer combinação linear das duas autofunções, a de (6-5) e a de (6-7), para o *mesmo* valor da energia total E, também é uma solução da equação. Para demonstrar esta afirmação, tomamos a combinação linear

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \qquad \text{onde} \qquad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{6-8}$$

na qual A e B são constantes arbitrárias, e a substituímos na equação de Schroedinger independente do tempo, (6-2). Como

* As ondas $\psi = e^{i(\pm kx-\omega t)}$ são ditas ondas planas pois as frentes de onda ou superfícies de fase constantes são planas. (N. do T.)

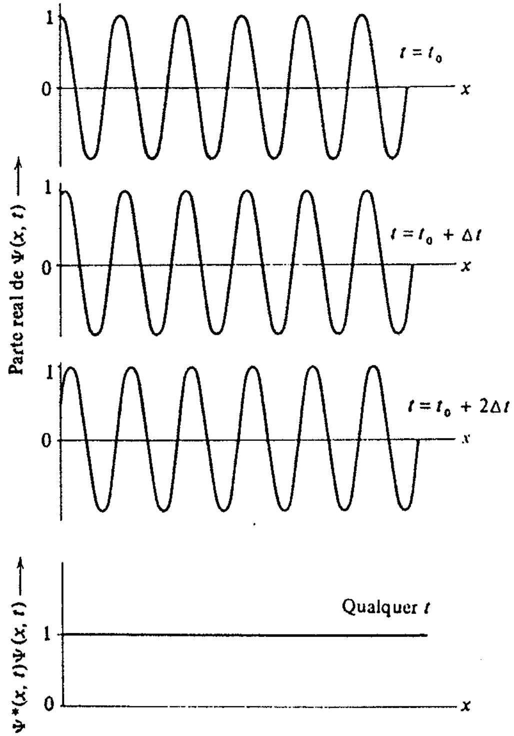


FIGURA 6-1. *Ao alto*: A parte real, cos $(kx - \omega t)$, de uma função de onda exponencial complexa se propagando, $\Psi = e^{i(kx-\omega t)}$, para uma partícula livre. Quando o tempo cresce, os nós se movem no sentido de x crescente. *Embaixo*: Para esta função de onda, um gráfico da densidade de probabilidade, $\Psi^*\Psi = e^{-i(kx-\omega t)}e^{i(kx-\omega t)} = 1$, não transmite nenhuma idéia de movimento, já que ela é constante para todos os t (e para todos os x). Evidentemente, não podemos desenhar a própria Ψ, pois ela é complexa.

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = i^2k^2Ae^{ikx} + i^2k^2Be^{-ikx} = -k^2\psi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)$$

a substituição na equação dá

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(-\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\psi(x) = E\psi(x)$$

Como esta expressão é evidentemente satisfeita, a combinação linear é uma solução válida para a equação de Schroedinger independente do tempo.

A forma mais geral da solução de uma equação diferencial ordinária (isto é, não parcial) que envolva uma segunda derivada contém duas constantes arbitrárias. Isto ocorre porque a obtenção da solução de uma tal equação equivale basicamente a fazer duas integrações sucessivas para remover a segunda derivada, e cada uma delas introduz uma constante de integração. Exemplos familiares ao estudante são encontrados nas soluções gerais das equações de Newton para o movimento, que envolvem duas constantes arbitrárias, tais como a posição e a velocidade iniciais. Como a combinação linear de (6-8) é uma solução de (6-2) que contém duas constantes arbitrárias, ela é a sua solução *geral*. A solução geral é útil porque ela nos permite descrever *qualquer* autofunção possível associada ao autovalor E. Por exemplo, se fizermos $B = 0$, obtemos uma autofunção

para uma onda se propagando no sentido de x crescente. Se fizermos $A = 0$, a onda se propaga no sentido de x decrescente. Se fizermos $|A| = |B|$, há duas ondas se propagando em sentidos opostos que se combinam, formando uma onda estacionária. As autofunções de onda estacionária serão utilizadas na seção 6-3.

Vamos considerar agora o problema da interpretação física das autofunções e funções de onda para a partícula livre. Consideremos inicialmente o caso de uma onda se propagando no sentido de x crescente. A autofunção e a função de onda nesse caso são

$$\psi(x) = Ae^{ikx} \quad \text{e} \quad \Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)} \tag{6-9}$$

Uma suposição óbvia seria que a partícula cujo movimento é descrito por essas funções também está se movendo no sentido de x crescente. Para verificar isto, vamos calcular o valor esperado do momento, $\bar{p}$, da partícula. Segundo a fórmula geral para o valor esperado, (5-34),

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* p_{op}\Psi \, dx$$

onde o operador para o momento é

$$p_{op} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

Mas, para a função de onda considerada, temos

$$p_{op}\Psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}Ae^{i(kx-\omega t)} = -i\hbar(ik)Ae^{i(kx-\omega t)} = +\hbar k\Psi = +\sqrt{2mE}\,\Psi$$

de forma que

$$\bar{p} = +\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*\sqrt{2mE}\,\Psi \, dx = +\sqrt{2mE}\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*\Psi \, dx$$

A integral à direita é a densidade de probabilidade integrada sobre todo o eixo x. É exatamente a probabilidade de que a partícula seja encontrada em *algum lugar*, que deve ser igual a um. Obtemos portanto

$$\bar{p} = +\sqrt{2mE}$$

Este é exatamente o momento que seria esperado para uma partícula se movendo no sentido de x crescente com energia total E em uma região de energia potencial nula.

Para o caso de uma onda se propagando no sentido de x decrescente, a autofunção e a função de onda são

$$\psi(x) = Be^{-ikx} \quad \text{e} \quad \Psi(x,t) = Be^{i(-kx-\omega t)} \tag{6-10}$$

Quando fazemos a operação p_{op} sobre Ψ, a mudança do sinal no termo kx leva a uma mudança de sinal no resultado. Isto, por sua vez, leva a um valor esperado do momento de

$$\bar{p} = -\sqrt{2mE}$$

Portanto, interpretamos que a autofunção e a função de onda descrevem o movimento de uma partícula que se move no sentido de x decrescente, com momento negativo.

As autofunções e as funções de onda que acabamos de considerar representam situações idealizadas de uma partícula se movendo, em um sentido ou em outro, em uma região de extensão infinita. Sua coordenada x é completamente desconhecida, porque as amplitudes das ondas são as mesmas em todas as regiões do eixo x. Isto é, as densidades de probabilidade, por exemplo

$$\Psi^*\Psi = A^* e^{-i(kx-\omega t)} A e^{i(kx-\omega t)} = A^* A$$

são constantes independentes de x. Portanto, a partícula tem igual probabilidade de ser encontrada em qualquer local, e a incerteza em sua posição é $\Delta x = \infty$. O princípio da incerteza afirma que nessas situações podemos saber o momento p da partícula com total precisão, já que

$$\Delta p \, \Delta x \geqslant \hbar/2$$

pode ser satisfeita, no caso em que $\Delta x = \infty$, se a incerteza no seu momento for $\Delta p = 0$. A relação de de Broglie, $p = \hbar k$, também indica que temos valores perfeitamente precisos do momento p, porque estas funções de onda contêm apenas um único valor do número de onda. Como temos à disposição um intervalo de tempo infinito para medir a energia de uma partícula se movendo sobre uma região de extensão infinita, o princípio da incerteza para energia-tempo $\Delta E \, \Delta t \geqslant \hbar/2$ permite que sua energia seja conhecida com total precisão. Isto está de acordo com a existência de um único valor para a freqüência angular ω nessas funções de onda, porque a relação de de Broglie-Einstein $E = \hbar\omega$ mostra que isto implica na existência de um único valor para a energia E.

Um exemplo físico que se aproximaria da situação ideal representada por essas funções de onda seria um próton se movendo em um feixe altamente monoenergético emergindo de um cíclotron. Esses feixes são utilizados para o estudo do espalhamento de prótons por alvos constituídos de núcleos inseridos diante do feixe. Do ponto de vista do núcleo alvo, em termos de distâncias da ordem de seu raio nuclear r', a posição x de um próton no feixe seria, para todos os fins práticos, completamente desconhecida. Isto é, $\Delta x \gg r'$. Portanto as funções de onda para a partícula livre de (6-9) e (6-10) podem dar uma boa aproximação do próton no feixe, na região próxima ao núcleo, onde ocorre o espalhamento. Em outras palavras, próxima ao núcleo, a função de onda de (6-9)

$$\Psi = A e^{i(kx-\omega t)}$$

pode ser utilizada para descrever um próton em um feixe, proveniente de um cíclotron, dirigido no sentido de x crescente, desde que o feixe seja extremamente longo se comparado às dimensões do núcleo – uma condição que é sempre satisfeita na prática, pois os núcleos são extremamente pequenos. A função de onda descreve uma partícula de momento bem definido $p = \hbar k$ e energia total bem definida $E = \hbar\omega$, onde estas grandezas estão relacionadas através da equação $p = \sqrt{2mE}$, apropriada a uma partícula de massa m se movendo em uma região de energia potencial nula.

Há aqui uma dificuldade em relação à normalização das funções de onda de (6-9) e (6-10). Para termos, por exemplo,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*\Psi \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} A^*A \, dx = A^*A \int_{-\infty}^{\infty} dx = 1$$

a amplitude A deveria ser nula, pois $\int_{-\infty}^{\infty} dx$ tem valor infinito. A dificuldade surge da afirmação não realística feita pela função de onda, de que a partícula tem a mesma probabilidade de ser encontrada em qualquer ponto de uma região de extensão infinita. Isto nunca é realmente verdade, pois os feixes reais têm sempre extensão finita. O feixe de prótons é limitado em uma extremidade pelo cíclotron e na outra por uma parede do laboratório. Embora a incerteza Δx na localização de um próton seja muito maior do que um raio nuclear r', ela não é maior do que a distância L do cíclotron à parede. Isto é, embora $\Delta x \gg r'$, também é verdade que $\Delta x < L$. Isto sugere que se pode normalizar a função de onda, fazendo-se $\Psi = 0$ fora do intervalo $-L/2 < x < +L/2$, ou seja, restringindo-se x a estar neste intervalo. Qualquer que seja a forma de fazê-lo, obtemos uma descrição mais realística da situação física real, e também podemos normalizar a função de onda com uma amplitude não nula A. Esse processo é chamado *normalização de caixa*. Apesar do valor de A obtido depender do comprimento L da caixa, sempre acontece que o resultado final do cálculo de uma grandeza mensurável é independente do valor real de L usado. Além disso, vemos que normalmente não é necessário fazer a normalização da caixa em detalhes, porque as grandezas de interesse físico podem ser expressas como razões, nas quais o valor de A se cancela.

A situação é bastante análoga a situações encontradas na física clássica. Por exemplo, na resolução de um problema de eletrostática, um fio reto carregado de comprimento infinito é freqüentemente utilizado para aproximar um fio de comprimento finito em um sistema no qual "efeitos de borda" não são importantes. Essa idealização simplifica muito a geometria do problema, mas leva à dificuldade que é necessária uma quantidade infinita de energia para que o fio infinitamente longo seja carregado, a menos que sua densidade carga seja nula. No entanto, normalmente é possível contornar essa dificuldade simplesmente expressando-se as grandezas que aparecem no problema em termos de razões.

É possível obter uma idéia muito mais realística de movimento do que a vista em qualquer das partes da figura 6-1 se usarmos um grande número de funções de onda da forma de (6-9) para gerar um *grupo* de ondas.* A figura 6-2 mostra a densidade de probabilidade $\Psi^*\Psi$ para um grupo particularmente simples, indicando seu movimento no sentido de x crescente, e a largura sempre crescente do grupo. Em qualquer instante, a localização do grupo pode ser bem caracterizada pelo valor esperado $\bar{x}$, calculado a partir da densidade de probabilidade. A velocidade constante do grupo, $d\bar{x}/dt$, é igual à velocidade constante da partícula livre, $v = p/m = \sqrt{2mE}/m = \sqrt{2E/m}$, de acordo com as conclusões do Capítulo 3. O alargamento do grupo é uma propriedade característica de ondas que está intimamente relacionada com o princípio da incerteza, como foi discutido neste capítulo. É claro que o comportamento da função de onda do grupo é mais fácil de interpretar do que o comportamento de uma onda puramente senoidal,

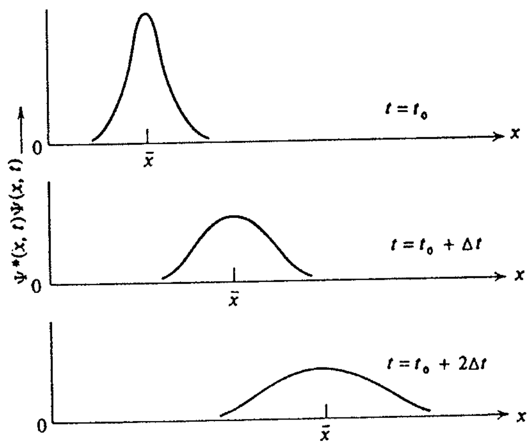


FIGURA 6-2. A densidade de probabilidade para uma função de onda de grupo de uma partícula livre. À medida que o tempo passa, o grupo se move no sentido de x crescente, e também se alarga.

* Também chamado pacote de ondas. (N. do T.)

como a de (6-9), porque a densidade de probabilidade correspondente está mais próxima da descrição do movimento da partícula que estamos acostumados, da mecânica clássica. No entanto, a matemática necessária para descrever o grupo, e tratar seu comportamento analiticamente, é muito mais complicada. Isto ocorre porque um grupo deve necessariamente envolver uma distribuição de números de onda k, e portanto uma distribuição de energias $E = \hbar^2 k^2/2m$. Mesmo para compor um grupo simples, como o mostrado na figura, devemos somar, da forma descrita no Capítulo 3, um número muito grande de ondas senoidais, com diferenças muito pequenas nos números de onda ou nas energias. Estas complicações matemáticas eliminam completamente qualquer vantagem que porventura surja no sentido de facilitar a interpretação. Conseqüentemente, os grupos raramente são utilizados nos cálculos quânticos práticos, e a maioria desses cálculos é feita com funções de onda que envolvam um único número de onda e uma única energia.

A consideração do movimento do grupo da figura 6-2 nos leva à discussão breve de um caso relacionado a este, de grande interesse. Se, ao invés de ter o valor constante nulo, a função potencial $V(x)$ varie tão lentamente que seu valor é quase constante em uma distância da ordem do comprimento de onda de de Broglie da partícula, a função de onda que descreve o grupo ainda se propagará de forma semelhante à ilustrada na figura, mas a velocidade do grupo também mudará lentamente. Cálculos, a partir da equação de Schroedinger, levam a uma expressão que relaciona a variação na velocidade, $d\bar{x}/dt$, do grupo à variação no potencial, $V(x)$. Esta expressão é

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\bar{x}}{dt}\right) = \overline{\frac{d}{dx}\left(-\frac{V(x)}{m}\right)}$$

ou

$$\frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = \frac{-\overline{\dfrac{dV(x)}{dx}}}{m} = \frac{\overline{F(x)}}{m}$$

onde as barras denotam valores esperados, e $F(x)$ é a força correspondente ao potencial $V(x)$. Infelizmente, os cálculos são muito complicados para serem reproduzidos aqui. Eles são muito significativos, porque mostram que a aceleração da posição média da partícula associada à função de onda que descreve o grupo é igual à força média agindo sobre esta partícula, dividida por sua massa. Isto é, a equação de Schroedinger implica que a lei de Newton para o movimento é obedecida, em média, por uma partícula de um sistema microscópico. As flutuações em torno de seu comportamento médio refletem o princípio da incerteza, e são muito importantes no limite microscópico. Porém estas flutuações se tornam desprezíveis no limite macroscópico, no qual o princípio da incerteza não tem conseqüências, e não é mais necessário falar em médias quando falamos de posições nesse limite. No limite macroscópico, também, qualquer potencial realístico muda apenas de uma pequena quantidade em uma distância tão pequena quanto o comprimento de onda de de Broglie. Portanto, nesse limite também não é necessário falar em médias ao discutir o potencial. Logo, no limite macroscópico, podemos ignorar as barras que representam valores esperados, ou médias, nas equações escritas acima. Concluímos então que *a lei de Newton para o movimento pode ser obtida a partir da equação de Schroedinger, no limite clássico de sistemas macroscópicos. A lei de Newton para o movimento é um caso especial da equação de Schroedinger.*

6-3 O POTENCIAL DEGRAU (ENERGIA MENOR DO QUE A ALTURA DO DEGRAU)

Nas próximas seções, vamos estudar as soluções da equação de Schroedinger independente do tempo para uma partícula cuja energia potencial possa ser representada por uma função $V(x)$ que tenha um valor constante diferente em cada uma de várias regiões adjacentes do eixo x. Esses potenciais mudam de valor abruptamente ao ir de uma região para a outra. É claro que potenciais que mudam abruptamente (isto é, que são funções descontínuas de x) não existem realmente na natureza. No entanto, esses potenciais idealizados são freqüentemente utilizados na mecânica quântica para aproximar situações reais, pois, por serem constantes em cada região, eles são de fácil tratamento matemático. Os resultados que obtemos para estes potenciais nos permitem ilustrar uma série de fenômenos quânticos característicos.

Uma analogia, que é certamente familiar ao estudante, é encontrada no processo utilizado no estudo do eletromagnetismo. Ele envolve o tratamento de muitos sistemas idealizados, como o fio infinito, o capacitor sem bordas, etc. Estes sistemas são estudados porque são relativamente fáceis de tratar, porque são excelentes aproximações para sistemas reais, e porque os sistemas reais normalmente são difíceis de tratar matematicamente por terem geometrias complicadas. Os potenciais idealizados que tratamos neste capítulo são utilizados da mesma forma e com a mesma justificativa.

O caso mais simples é o *degrau de potencial* ou *potencial degrau* ilustrado na figura 6-3. Se escolhemos a origem do eixo x como estando sobre o degrau, e a constante aditiva arbitrária que sempre aparece na definição de uma energia potencial de forma tal que a energia potencial da partícula seja nula à esquerda do degrau, $V(x)$ pode ser escrita como

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \qquad (6\text{-}11)$$

onde V_0 é uma constante. Podemos imaginar que $V(x)$ é uma representação idealizada da função energia potencial para uma partícula carregada se movendo ao longo do eixo x de um siste-

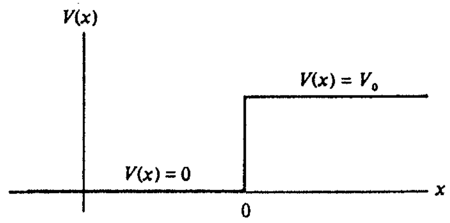


FIGURA 6-3. Um degrau de potencial

ma de dois eletrodos ligeiramente separados que são mantidos a voltagens diferentes. A parte superior da figura 6-4 ilustra esse sistema, e a parte inferior ilustra a função energia potencial correspondente. À medida que a separação diminui, a função potencial se aproxima da idealização mostrada na figura 6-3. No exemplo 6-2 veremos que a energia potencial de um elétron se movendo próximo à superfície de um metal é muito parecida com um degrau de potencial, pois ela cresce rapidamente na superfície, a partir de um valor essencialmente constante no interior, até um valor constante e maior no exterior.

Suponhamos que uma partícula de massa m e energia total E esteja na região $x < 0$, e que esteja se dirigindo para o ponto $x = 0$, no qual o potencial $V(x)$ muda abruptamente seu valor.

Segundo a mecânica clássica, a partícula vai se mover livremente nessa região até atingir $x = 0$, onde ela estará sujeita a uma força impulsiva $F = -dV(x)/dx$ atuando no sentido de x decrescente. O potencial idealizado, (6-11), dá uma força impulsiva de módulo infinito atuando apenas no ponto $x = 0$. No entanto, como ela age sobre a partícula apenas durante um tempo infinitesimal, a grandeza $\int F\,dt$ (o impulso), que determina a variação no seu momento, é finita. Na verdade, a variação no momento não é afetada pela idealização.

O movimento da partícula após sofrer a ação da força em $x = 0$ depende, na mecânica clássica, da relação entre E e V_0. Isto também vale na mecânica quântica. Nesta seção, tratamos o caso em que $E < V_0$, isto é, no qual a energia total é menor que a altura do degrau de potencial, como está ilustrado na figura 6-5. (O caso em que $E > V_0$ é tratado na próxima seção.) Como a energia total E é uma constante, a *mecânica clássica* diz que a partícula não pode passar

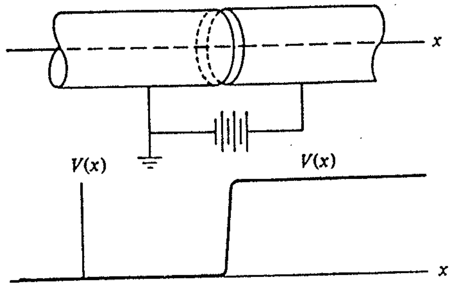


FIGURA 6-4. Ilustração de um sistema físico com uma função energia potencial que pode ser aproximada por um degrau de potencial. Uma partícula carregada se move ao longo do eixo de dois eletrodos cilíndricos mantidos a diferentes voltagens. Sua energia potencial é constante quando ela está dentro de um dos eletrodos, mas muda muito rapidamente ao passar de um para o outro.

para a região $x > 0$. A razão é que nessa região

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) < V(x)$$

ou

$$\frac{p^2}{2m} < 0$$

Logo a energia cinética $p^2/2m$ seria negativa na região $x > 0$, o que implicaria em um valor imaginário para o momento p nessa região. Isto, além de não ser possível, não tem sentido físico na mecânica clássica. Segundo a mecânica clássica, a força impulsiva vai mudar o momento da partícula de uma forma tal que seu movimento ficará exatamente invertido, afastando-se no sentido de x decrescente, com momento em sentido oposto ao sentido de seu momento inicial. O módulo do momento p será o mesmo antes e depois da inversão, pois a energia total $E = p^2/2m$ permanece constante.

Para determinar o movimento da partícula segundo a *mecânica quântica*, devemos achar a função de onda que é uma solução, para a energia total $E < V_0$, da equação de Schroedinger para o degrau de potencial de (6-11). Como esse potencial é independente do tempo, o problema real é resolver a equação de Schroedinger independente do tempo. Sabemos, a partir da discussão qualitativa feita no capítulo anterior, que deveria existir uma solução aceitável para *qualquer* valor $E \geqslant 0$, já que o potencial não pode limitar a partícula a uma região do eixo x.

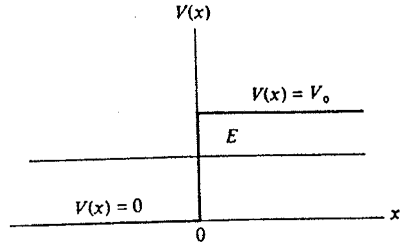


FIGURA 6-5. A relação entre as energias potencial e total para uma partícula incidente sobre um degrau de potencial com energia menor do que a altura do degrau.

Para o potencial degrau, o eixo x se divide em duas regiões. Na região onde $x < 0$ (à esquerda do degrau), temos $V(x) = 0$, de forma que a autofunção que descreve o comportamento da partícula é uma solução da equação de Schroedinger independente do tempo simples

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \qquad x < 0 \qquad (6\text{-}12)$$

Na região onde $x > 0$ (à direita do degrau), temos $V(x) = V_0$, e a autofunção é uma solução de uma equação de Schroedinger independente do tempo quase tão simples quanto a anterior

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0\psi(x) = E\psi(x) \qquad x > 0 \qquad (6\text{-}13)$$

Estas duas equações são resolvidas separadamente. Constrói-se então uma autofunção válida para todos os x juntando-se as duas soluções em $x = 0$ de forma a satisfazer às exigências da seção 5-6, de que a autofunção e sua primeira derivada sejam em todos os pontos finitas, unívocas e contínuas.

Consideremos a equação diferencial válida para a região na qual $V(x) = 0$, (6-12). Como esta é precisamente a equação de Schroedinger independente do tempo para uma partícula livre, tomamos como sua solução geral a autofunção (6-8). Escrevemos esta autofunção como

$$\psi(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \qquad \text{onde} \qquad k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \qquad x < 0 \qquad (6\text{-}14)$$

Consideremos agora a equação diferencial válida na região na qual $V(x) = V_0$, (6-13). A partir das considerações qualitativas da seção 5-7, não esperamos que uma função oscilatória, como em (6-14), seja uma solução, pois a energia total E é menor do que a energia potencial V_0 na região considerada. Na verdade, estas considerações nos dizem que a solução será uma função que "se aproxima gradualmente do eixo x". A função mais simples com esta propriedade é a exponencial *real* decrescente, que pode ser escrita como

$$\psi(x) = e^{-k_2x} \qquad x > 0 \qquad (6\text{-}15)$$

Vamos determinar se esta é uma solução; e se for, obter também o valor exigido para k_2 substituindo-a em (6-13), que é a equação à qual ela deve satisfazer. Primeiro calculamos

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = (-k_2)^2e^{-k_2x} = k_2^2\psi(x)$$

A substituição dá que

$$-\frac{\hbar^2}{2m}k_2^2\psi(x) + V_0\psi(x) = E\psi(x)$$

A equação é satisfeita, e portanto a solução está verificada, desde que

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \qquad E < V_0 \qquad (6\text{-}16)$$

A solução que acabamos de verificar não é uma solução *geral* da equação de Schroedinger independente do tempo, (6-13). A razão é que a equação contém uma segunda derivada, de forma que a solução geral deve conter duas constantes arbitrárias. No entanto, se pudermos encontrar uma solução da equação para a mesma E, com forma diferente da que obtivemos, podemos fazer uma combinação linear das duas, chamadas soluções *particulares*. A combinação linear também será uma solução, e, como ela conterá duas constantes arbitrárias, vai ser uma solução geral.

Uma sugestão para a forma de uma outra solução particular é encontrada se notarmos que k_2 aparece como um quadrado na equação anterior a (6-16). Logo, seu sinal não interessa, e a exponencial crescente

$$\psi(x) = e^{+k_2x} \qquad \text{onde} \qquad k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \qquad x > 0 \qquad (6\text{-}17)$$

também deve ser uma solução da equação de Schroedinger independente do tempo que estamos considerando. É igualmente fácil verificar isto, por substituição na equação. Mas vamos verificar em vez disso, que a combinação linear arbitrária das duas soluções particulares

$$\psi(x) = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x} \qquad \text{onde} \qquad k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \qquad x > 0 \qquad (6\text{-}18)$$

e onde C e D são constantes arbitrárias, é uma solução de (6-13). Calculamos

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = Ck_2^2e^{k_2x} + D(-k_2)^2e^{-k_2x} = k_2^2\psi(x) = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\psi(x)$$

e substituímos o resultado na equação. Obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\psi(x) + V_0\psi(x) = E\psi(x)$$

Como esta expressão é obviamente verdadeira, verificamos que (6-18) é uma solução. Como ela contém duas constantes arbitrárias, é a solução *geral* da equação de Schroedinger independente do tempo na região do potencial degrau onde $V(x) = V_0$, com $E < V_0$. Embora a parte com a exponencial crescente não vá ser utilizada nesta seção, o será em uma seção subseqüente.

As constantes arbitrárias A, B, C e D de (6-14) e (6-18) devem ser escolhidas de forma tal que a autofunção total satisfaça às exigências relativas à limitação, unicidade e continuidade de $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$. Consideremos inicialmente o comportamento de $\psi(x)$ quando $x \to +\infty$. Nesta região do eixo, a forma geral de $\psi(x)$ é dada por (6-18). Podemos verificar que ela vai em geral crescer sem limite quando $x \to +\infty$ devido à presença do primeiro termo, Ce^{k_2x}. Para evitar

isto, e manter $\psi(x)$ finita, devemos fazer com que o coeficiente arbitrário C do primeiro termo seja igual a zero. Obtemos portanto

$$C = 0 \qquad (6\text{-}19)$$

A unicidade é automaticamente satisfeita por essas funções. Para estudar sua continuidade, consideremos o ponto $x = 0$. Neste ponto, as duas formas de $\psi(x)$, dadas por (6-14) e (6-18), devem se juntar de uma forma tal que $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ sejam contínuas. A continuidade de $\psi(x)$ é obtida se a seguinte relação for satisfeita

$$D(e^{-k_2x})_{x=0} = A(e^{ik_1x})_{x=0} + B(e^{-ik_1x})_{x=0}$$

que resulta de igualarmos as duas formas em $x = 0$. Esta forma dá

$$D = A + B \qquad (6\text{-}20)$$

A continuidade na derivada das duas formas,

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = -k_2De^{-k_2x} \qquad x > 0$$

e

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = ik_1Ae^{ik_1x} - ik_1Be^{-ik_1x} \qquad x < 0$$

é obtida se igualarmos estas derivadas em $x = 0$. Portanto, fazemos

$$-k_2D(e^{-k_2x})_{x=0} = ik_1A(e^{ik_1x})_{x=0} - ik_1B(e^{-ik_1x})_{x=0}$$

Isto dá

$$\frac{ik_2}{k_1}D = A - B \qquad (6\text{-}21)$$

Somando (6-20) e (6-21), temos

$$A = \frac{D}{2}\left(1 + \frac{ik_2}{k_1}\right) \qquad (6\text{-}22)$$

Subtraindo-as, temos

$$B = \frac{D}{2}\left(1 - \frac{ik_2}{k_1}\right) \qquad (6\text{-}23)$$

Já determinamos A, B e C em função de D. Portanto, a autofunção para o degrau de potencial, com energia $E < V_0$, é

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{D}{2}(1 + ik_2/k_1)e^{ik_1x} + \frac{D}{2}(1 - ik_2/k_1)e^{-ik_1x} & x \leqslant 0 \\ De^{-k_2x} & x \geqslant 0 \end{cases} \tag{6-24}$$

A constante arbitrária restante, D, determina a amplitude da autofunção, mas ela não aparece em nenhuma de suas características mais importantes. A presença dessa constante reflete o fato de que a equação de Schroedinger independente do tempo é linear em $\psi(x)$, e portanto são possíveis soluções com qualquer amplitude. Veremos que é normalmente possível obtermos resultados úteis sem nos preocuparmos em normalizar ψ, o que especificaria D. A razão disso é que as grandezas mensuráveis que obteremos como previsões da teoria contêm D tanto no numerador quanto no denominador de uma fração, de forma que este valor se cancela, não aparecendo no resultado.

A função de onda correspondente à autofunção é

$$\Psi(x,t) = \begin{cases} Ae^{ik_1x}e^{-iEt/\hbar} + Be^{-ik_1x}e^{-iEt/\hbar} = Ae^{i(k_1x-Et/\hbar)} + Be^{i(-k_1x-Et/\hbar)} & x \leqslant 0 \\ De^{-k_2x}e^{-iEt/\hbar} & x \geqslant 0 \end{cases} \tag{6-25}$$

Consideremos a região $x < 0$. O primeiro termo da função de onda nesta região é uma onda se propagando no sentido de x crescente. Esse termo descreve uma partícula se movendo no sentido de x crescente. O segundo termo da função de onda para $x < 0$ é uma onda se propagando no sentido de x decrescente, e descreve uma partícula se movendo neste sentido. Essas informações, somadas às previsões clássicas descritas anteriormente, sugerem que deveríamos associar o primeiro termo à incidência de uma partícula sobre o degrau de potencial, e o segundo termo à reflexão da partícula pelo degrau. Vamos usar esta associação para calcular a probabilidade que a partícula incidente seja refletida, que chamamos *coeficiente de reflexão* R. Evidentemente, R depende da razão B/A, que especifica a amplitude da parte refletida da função de onda relativamente à amplitude da parte incidente. Mas na mecânica quântica as probabilidades dependem das intensidades, como B^*B e A^*A e não das amplitudes. Portanto, devemos calcular R a partir da fórmula

$$R = \frac{B^*B}{A^*A} \tag{6-26}$$

Isto é, o coeficiente de reflexão é igual à razão entre a intensidade da parte da onda que descreve a partícula refletida e a intensidade da parte que descreve a partícula incidente. Obtemos

$$R = \frac{B^*B}{A^*A} = \frac{(1 - ik_2/k_1)^*(1 - ik_2/k_1)}{(1 + ik_2/k_1)^*(1 + ik_2/k_1)}$$

ou

$$R = \frac{(1 + ik_2/k_1)(1 - ik_2/k_1)}{(1 - ik_2/k_1)(1 + ik_2/k_1)} = 1 \qquad E < V_0 \tag{6-27}$$

O fato de que esta razão seja igual a um significa que uma partícula incidente sobre o degrau de

potencial, com energia total menor do que a altura do degrau, tem probabilidade um de ser refletida – é sempre refletida. Isto está de acordo com as previsões da mecânica clássica.

Consideremos agora a autofunção de (6-24). Usando a relação

$$e^{ik_1x} = \cos k_1x + i \,\text{sen}\, k_1x \tag{6-28}$$

é fácil mostrar que a autofunção pode ser expressa como

$$\psi(x) = \begin{cases} D\cos k_1x - D\frac{k_2}{k_1}\,\text{sen}\, k_1x & x \leqslant 0 \\ De^{-k_2x} & x \geqslant 0 \end{cases} \tag{6-29}$$

Se gerarmos a função de onda, multiplicando $\psi(x)$ por $e^{-iEt/\hbar}$, vemos imediatamente que temos na verdade uma onda estacionária, pois as localizações dos nós não mudam com o tempo. Neste problema, as ondas incidente e refletida para $x < 0$ se combinam formando uma onda estacionária, pois elas têm a mesma intensidade. A figura 6-6 ilustra isto de forma esquemática.

Na parte superior da figura 6-7, ilustramos a função de onda por meio de um gráfico da autofunção, (6-29), que é uma função real de x se tomarmos D real. Pode-se imaginar a função de onda oscilando no tempo segundo $e^{-iEt/\hbar}$, com uma amplitude cuja dependência espacial é dada por $\psi(x)$. Obtemos aqui uma característica que está em flagrante contraste com as previsões clássicas. Embora na região $x > 0$ a densidade de probabilidade

$$\Psi^*\Psi = D^*e^{-k_2x}e^{+iEt/\hbar}De^{-k_2x}e^{-iEt/\hbar} = D^*De^{-2k_2x} \tag{6-30}$$

ilustrada na parte inferior da figura 6-7 decresça rapidamente à medida que x cresce, *há* uma probabilidade finita de encontrar a partícula na região $x > 0$. Segundo a mecânica clássica, seria absolutamente impossível encontrar a partícula na região $x > 0$, pois aí a energia total é menor

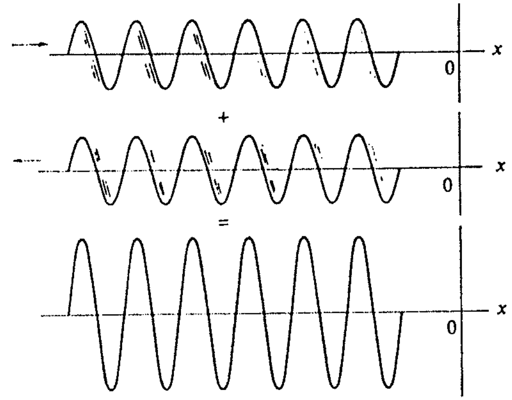
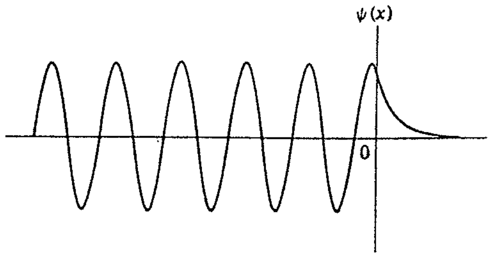


FIGURA 6-6. Ilustração esquemática da combinação de uma onda incidente e de uma onda refletida de mesmas intensidades, formando uma onda estacionária. A função de onda é refletida por um degrau de potencial em $x = 0$. Observe que os nós das ondas incidente e refletida se movem para a direita ou para a esquerda, mas os da onda resultante são estacionários.

do que a energia potencial, de forma que a energia cinética $p^2/2m$ seria negativa e o momento p, imaginário. Este fenômeno, chamado *penetração na região classicamente proibida*, é uma das previsões mais notáveis da mecânica quântica.

Discutiremos mais tarde algumas experiências que confirmaram essa previsão, mas aqui gostaríamos de apresentar alguns pontos a seu respeito. Um deles é que a penetração *não* significa que a partícula seja mantida na região classicamente proibida. De fato, vimos que a partícula incidente é certamente refletida pelo degrau.

Um outro ponto é que a penetração na região proibida, que obedece a (6-30), *não* está em conflito com as experiências da mecânica clássica. É evidente, a partir da equação, que a probabilidade de encontrar a partícula com uma coordenada $x > 0$ é apreciável apenas em uma região começando em $x = 0$ e se estendendo em uma *distância de penetração* Δx, que é igual a $1/k_2$. A



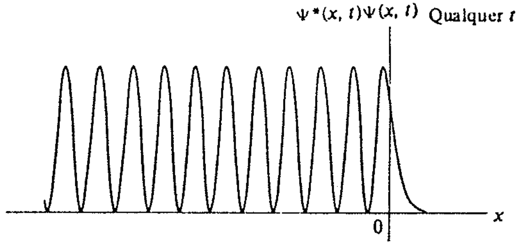


FIGURA 6-7. *Ao alto*: A autofunção $\psi(x)$ para uma partícula incidente sobre um degrau de potencial em $x = 0$, com energia total menor do que a altura do degrau. Observe a penetração da autofunção na região classicamente proibida, $x > 0$. *Embaixo*: A densidade de probabilidade $\Psi^*\Psi = \psi^*\psi = \psi^2$ correspondente a esta autofunção. O espaçamento entre os picos de ψ^2 é duas vezes menor do que o espaçamento entre os picos de ψ.

razão disto é que e^{-2k_2x} cai muito rapidamente a zero quando x é muito maior do que $1/k_2$. Como $k_2 = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$, temos

$$\Delta x = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

No limite clássico, o produto de m por $(V_0 - E)$ é tão grande, comparado a $\hbar^2$, que Δx é imensuravelmente pequeno.

EXEMPLO 6-1

Faça uma estimativa da distância de penetração Δx para uma partícula de poeira muito pequena, de raio $r = 10^{-6}$ m e densidade $\rho = 10^4$ kg/m^3, se movendo com a velocidade muito baixa $v = 10^{-2}$ m/s, se a partícula atinge um degrau de potencial de altura igual a duas vezes sua energia cinética, vinda da região à esquerda do degrau.

A massa da partícula é

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \simeq 4 \times 10^{-18}\ \text{m}^3 \times 10^4\ \text{kg/m}^3 = 4 \times 10^{-14}\ \text{kg}$$

Sua energia cinética antes de atingir o degrau é

$$\frac{1}{2}mv^2 \simeq \frac{1}{2} \times 4 \times 10^{-14}\ \text{kg} \times 10^{-4}\ \text{m}^2/\text{s}^2 = 2 \times 10^{-18}\ \text{J}$$

e este também é o valor de $(V_0 - E)$. A distância de penetração é

$$\Delta x = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}} \simeq \frac{10^{-34}\ \text{J-s}}{\sqrt{2 \times 4 \times 10^{-14}\ \text{kg} \times 2 \times 10^{-18}\ \text{J}}}$$

$$\simeq 2 \times 10^{-19}\ \text{m}$$

Evidentemente, esse valor é muitas ordens de grandeza menor do que o valor que poderia ser detectado em qualquer medida possível. Para partículas com massas maiores e energias mais altas, consideradas tipicamente na mecânica clássica, Δx é ainda menor. ▲

Além disso, gostaríamos de enfatizar que o princípio da incerteza mostra que as propriedades ondulatórias exibidas por um ente que penetra na região classicamente proibida na realidade *não* estão em conflito com suas propriedades corpusculares. Consideremos uma experiência capaz de provar que a partícula está localizada em algum ponto da região $x > 0$. Como a densidade de probabilidade para $x > 0$ é apreciável apenas em uma região de extensão Δx, a experiência consiste em localizar a partícula nessa região. Ao fazer isto, a experiência necessariamente implica em uma incerteza Δp no momento, que deve ser no mínimo tão grande quanto

$$\Delta p \simeq \frac{\hbar}{\Delta x} \simeq \sqrt{2m(V_0 - E)}$$

Conseqüentemente, a energia da partícula tem uma incerteza de

$$\Delta E \simeq \frac{(\Delta p)^2}{2m} \simeq V_0 - E$$

e não é mais possível dizer que a energia total E da partícula é certamente menor do que a energia potencial V_0. Isto elimina o conflito a que nos referimos.

A penetração na região classicamente proibida *pode* levar a conseqüências mensuráveis. Veremos isto mais tarde para um potencial que salta para uma altura $V_0 > E$, mas que permanece com esta altura apenas em uma distância não muito maior do que a distância de penetração Δx, voltando novamente a zero. De fato, o fenômeno tem conseqüências práticas significativas. Um exemplo, ao qual nos referiremos em breve, é o diodo túnel, usado na eletrônica moderna.

EXEMPLO 6-2

Um elétron de condução se move através de um bloco de Cu com energia total E, sob influência de um potencial que, em uma boa aproximação, tem um valor constante zero no interior do bloco e subitamente cresce até o valor constante $V_0 > E$ fora do bloco. O valor do potencial no interior é basicamente constante, e pode ser considerado nulo, pois um elétron de condução dentro do metal praticamente não sofre influência da força coulombiana total exercida pela distribuição de cargas aproximadamente uniforme que o cerca. O potencial cresce muito rapidamente na superfície do metal até o valor exterior V_0, porque o elétron sofre uma forte atração exercida pela distribuição de cargas não uniforme presente nessa região. Esta força tende a

atraí-lo de volta ao metal e é, evidentemente, o que faz com que o elétron de condução fique ligado ao metal. Devido ao elétron estar ligado, V_0 deve ser maior do que sua energia total E. O valor no exterior do potencial é constante, se o metal não tiver carga total, pois fora do metal o elétron não sofreria ação de nenhuma força. A massa do elétron é $m = 9 \times 10^{-31}$ kg. Medidas da energia necessária para removê-lo permanentemente do bloco, ou seja, medidas de sua função trabalho, mostram que $V_0 - E = 4$ eV. Destes dados, faça uma estimativa da distância Δx que o elétron pode penetrar na região classicamente proibida fora do bloco.

No sistema mks,

$$V_0 - E = 4 \text{ eV} \times \frac{1{,}6 \times 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \simeq 6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Assim,

$$\Delta x = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

$$\simeq \frac{10^{-34} \text{ J-s}}{\sqrt{2 \times 9 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 6 \times 10^{-19} \text{ J}}} \simeq 10^{-10} \text{ m}$$

A distância de penetração é da ordem de dimensões atômicas. Portanto o efeito pode ter conseqüências para sistemas atômicos. Obteremos em breve que, sob certas circunstâncias, o efeito é efetivamente muito importante. ▲

Vamos finalmente observar que a penetração na região classicamente proibida é não clássica no sentido que o ente com o qual ocorre a penetração não está se comportando como uma *partícula* clássica. Ele está se comportando como uma *onda* clássica, já que, como veremos mais tarde, é conhecido que o fenômeno ocorre com ondas de luz, desde o tempo de Newton. A penetração de partículas materiais na região classicamente proibida é exatamente uma outra manifestação da natureza ondulatória das partículas materiais.

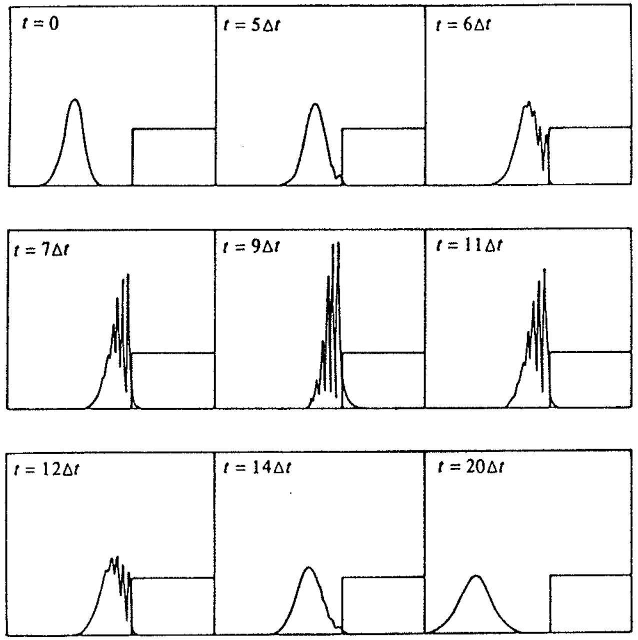


FIGURA 6-8. Um degrau de potencial, e a densidade de probabilidade $\Psi^*\Psi$, para uma função de onda de um grupo de ondas que descreve uma partícula incidindo sobre o degrau com energia total menor do que a altura do potencial. À medida que o tempo passa, o grupo se move até o degrau, penetra ligeiramente na região classicamente proibida, e é então totalmente refletido pelo degrau. As complicações no tratamento matemático utilizando um grupo são indicadas pelas complicações de sua estrutura durante a reflexão.

A figura 6-8 mostra a densidade de probabilidade para uma função de onda na forma de um *grupo de ondas*, para o problema de uma partícula incidente no sentido de x crescente sobre um degrau de potencial, com um valor médio da energia total menor do que a altura do degrau. A função de onda pode ser obtida somando-se, sobre a energia total E, um número muito grande de funções de onda da forma que obtivemos em (6-25). Ela também pode ser obtida por uma solução numérica direta da equação de Schroedinger. Qualquer uma das duas formas envolve uma enorme quantidade de trabalho em um computador muito rápido, como pode ser inferido a partir das complicações indicadas na figura. Os resultados do cálculo certamente transmitem uma idéia realística do movimento da partícula; observe, porém, que esses resultados mostram, novamente, que a partícula associada à função de onda é refletida no degrau com probabilidade um, e que ocorre alguma penetração na região classicamente proibida. O fato de termos sido capazes de aprender esses resultados básicos a partir de cálculos simples, que envolveram apenas a função de onda de (6-25), contendo um único valor de E, é um exemplo do fato de que geralmente não é necessário, na mecânica quântica, usar funções de onda na forma de grupos de ondas. Evidentemente, precisamos aprender a interpretar as funções de onda simples.

6-4 O POTENCIAL DEGRAU (ENERGIA MAIOR DO QUE A ALTURA DO DEGRAU)

Nesta seção, consideramos o movimento de uma partícula sob influência de um potencial degrau, (6-11), quando sua energia total E for maior do que a altura V_0 do degrau. Isto é, fazemos $E > V_0$, como ilustrado na figura 6-9.

Na *mecânica clássica*, uma partícula com energia total E movendo-se na região $x < 0$ no sentido de x crescente sofrerá uma força retardadora $F = -dV(x)/dx$ no ponto $x = 0$. No entanto, o impulso apenas fará com que a partícula fique mais lenta, e entre na região $x > 0$, continuando com seu movimento no sentido de x crescente. Sua energia total E permanece constante; seu momento na região $x < 0$ é p_1, onde $p_1^2/2m = E$; seu momento na região $x > 0$ é p_2, onde $p_2^2/2m = E - V_0$.

Vamos ver que as previsões feitas pela *mecânica quântica* não são tão simples assim. Se E não for muito maior do que V_0, a teoria prevê que a partícula tem uma possibilidade apreciável de ser refletida pelo degrau de volta para a região $x < 0$, mesmo tendo energia suficiente para ultrapassar o degrau e ir para a região $x > 0$.

Um exemplo disto é encontrado no caso de um elétron no catodo de uma célula fotoelétrica, que recebeu energia ao absorver um fóton, e que está tentando escapar da superfície do

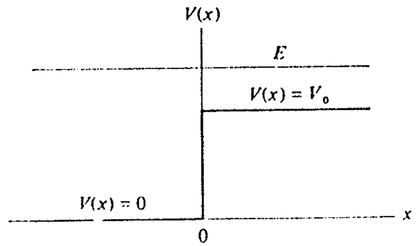


FIGURA 6-9. A relação entre as energias potencial e total para uma partícula incidente sobre um degrau de potencial com energia total maior do que a altura do degrau.

catodo metálico. Se sua energia não for muito maior do que a altura do degrau no potencial existente na superfície do metal, ele pode ser refletido e não conseguir escapar. Isto faz com que haja uma redução significativa na eficiência das células fotoelétricas para luz de freqüências não muito superiores à freqüência limite.

Um exemplo mais importante da reflexão que ocorre quando uma partícula tenta passar por um potencial degrau é encontrado no movimento de um nêutron em um núcleo. O potencial atuando sobre o nêutron nas proximidades da superfície nuclear é, em boa aproximação, um potencial degrau. O potencial cresce muito rapidamente na superfície nuclear porque um núcleo tende a ligar um nêutron. Se o nêutron recebeu, de alguma forma, energia, e está tentando escapar do núcleo, ele será provavelmente refletido de volta para dentro do núcleo na superfície, se sua energia for apenas um pouco maior do que a altura do degrau. Isto tem o efeito de inibir a emissão de nêutrons de baixas energias, e portanto aumenta consideravelmente a estabilidade do núcleo nos primeiros estados excitados. O efeito é uma manifestação das propriedades ondulatórias de nêutrons, que é muito significativa nos processos que ocorrem em reações nucleares, como veremos no final deste livro.

Na mecânica quântica, o movimento de uma partícula sob a influência do degrau de potencial é descrito pela função de onda

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$$

onde a autofunção $\psi(x)$ satisfaz à equação de Schroedinger independente do tempo para esse potencial. Esta equação tem formas diferentes nas regiões à direita e à esquerda do degrau, que são

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \qquad x<0 \qquad (6\text{-}31)$$

e

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = (E - V_0)\psi(x) \qquad x>0 \qquad (6\text{-}32)$$

A autofunção $\psi(x)$ também satisfaz às condições que exigem a unicidade, a continuidade e a limitação de $\psi(x)$ e de sua derivada, em particular no ponto que separa as duas regiões, $x = 0$.

A equação (6-31) descreve o movimento de uma partícula livre de momento p_1. Sua solução geral é

$$\psi(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \qquad x<0 \qquad (6\text{-}33)$$

onde

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{p_1}{\hbar}$$

A equação (6-32) descreve o movimento de uma partícula livre de momento p_2. Sua solução geral é

$$\psi(x) = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x} \qquad x>0 \qquad (6\text{-}34)$$

onde

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} = \frac{p_2}{\hbar} \qquad E > V_0$$

A função de onda especificada por estas duas formas consiste de ondas se propagando com comprimento de onda de de Broglie $\lambda_1 = h/p_1 = 2\pi/k_1$, na região $x < 0$, e com comprimento de onda de de Broglie maior $\lambda_2 = h/p_2 = 2\pi/k_2$, na região $x > 0$. Observe que as funções de onda que estamos tomando já satisfazem às exigências de serem finitas e unívocas, mas devemos considerar explicitamente sua continuidade, e o faremos em breve.

Uma partícula que estivesse inicialmente na região $x < 0$, se movendo na direção de $x = 0$ teria, na mecânica clássica, a probabilidade de passar do ponto $x = 0$ e entrar na região $x > 0$ igual a um. Isto não vale na mecânica quântica. Devido às propriedades ondulatórias da partícula, existe uma certa probabilidade de que a partícula seja refletida no ponto $x = 0$, onde há uma mudança descontínua em seu comprimento de onda de de Broglie. Portanto, precisamos tomar ambos os termos da solução geral de (6-33) para descrever as ondas refletida e incidente na região $x < 0$. Não precisamos, no entanto, tomar o segundo termo da solução geral de (6-34). Este termo descreve uma onda se propagando no sentido de x decrescente na região $x > 0$. Como a partícula inicide no sentido de x crescente, esta onda só poderia surgir a partir de uma reflexão em algum ponto com coordenada x grande (bem depois da descontinuidade em $x = 0$). Como não há nada que cause tal reflexão, sabemos que há apenas uma onda transmitida na região $x > 0$, e portanto fazemos a constante arbitrária

$$D = 0 \qquad (6\text{-}35)$$

As constantes arbitrárias A, B e C devem ser escolhidas de forma a fazer $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ contínuas em $x = 0$. A primeira exigência, de que os valores de $\psi(x)$, expressos por (6-33) e (6-34), sejam os mesmos em $x = 0$, é satisfeita se

$$A(e^{ik_1x})_{x=0} + B(e^{-ik_1x})_{x=0} = C(e^{ik_2x})_{x=0}$$

ou

$$A + B = C \qquad (6\text{-}36)$$

A segunda exigência, de que os valores das derivadas das duas expressões para $\psi(x)$ sejam os mesmos em $x = 0$, é satisfeita se

$$ik_1A(e^{ik_1x})_{x=0} - ik_1B(e^{-ik_1x})_{x=0} = ik_2C(e^{ik_2x})_{x=0}$$

ou

$$k_1(A - B) = k_2C \qquad (6\text{-}37)$$

Das equações (6-36) e (6-37), obtemos

$$B = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}A \qquad \text{e} \qquad C = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}A \qquad (6\text{-}38)$$

Portanto, a autofunção é

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1x} + A\dfrac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}e^{-ik_1x} & x \leqslant 0 \\[2ex] A\dfrac{2k_1}{k_1 + k_2}e^{ik_2x} & x \geqslant 0 \end{cases} \qquad (6\text{-}39)$$

Como antes, não será necessário calcular a constante arbitrária A que determina a amplitude da autofunção.

É evidente que não poderíamos obter uma autofunção satisfazendo às duas condições de continuidade se tivéssemos inicialmente igualando o coeficiente B da onda refletida a zero. Teríamos neste caso apenas duas constantes arbitrárias para satisfazer às duas condições de continuidade, e não haveria nenhuma para desempenhar o papel da constante arbitrária, exigida pela linearidade da equação de Schroedinger independente do tempo, que determina a amplitude da autofunção.

Em analogia com nossa interpretação da autofunção de (6-24), reconhecemos que o primeiro termo na expressão de (6-39) válida para $x < 0$ (à esquerda da descontinuidade) representa a onda incidente, o segundo termo da expressão válida para $x < 0$ representa a onda refletida; e a expressão válida para $x > 0$ (à direita da descontinuidade) representa a onda transmitida.

A figura 6-10 representa a densidade de probabilidade $\Psi^*(x,t)\Psi(x,t) = \psi^*(x)\psi(x)$ para a função de onda $\Psi(x,t)$ que corresponde à autofunção $\psi(x)$ de (6-39) (no caso em que $k_1 = 2k_2$). Não desenhamos a autofunção e a função de onda porque ambas são complexas. Na região $x > 0$ a função de onda é uma onda plana (de amplitude $4A/3$ neste caso) se propagando para a direita, e assim a densidade de probabilidade é constante, como na parte inferior da figura 6-1. Na região $x < 0$ a função de onda é uma combinação da onda incidente (de amplitude A) se propagando para a direita, e uma onda refletida (de amplitude $A/3$) se propagando para a esquerda. Como a amplitude da onda refletida é necessariamente menor do que a da onda incidente, as duas não podem se combinar de forma a dar uma onda estacionária. Sua soma $\Psi(x,t)$ nesta região é, em vez disso, algo entre uma onda estacionária e uma onda se propagando. Podemos observar isto no comportamento de $\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$ para $x < 0$ – que é algo intermediário entre a densidade de probabilidade de uma onda estacionária (como a da figura 6-7) e a densidade de probabilidade de uma onda se propagando (como a da figura 6-1) – pois ela oscila, tendo porém valores mínimos maiores do que zero.

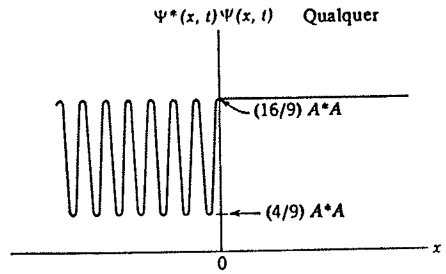


FIGURA 6-10. A densidade de probabilidade $\Psi^*\Psi$ para a autofunção de (6-39), quando $k_1 = 2k_2$.

A razão entre a intensidade da onda refletida e da onda incidente dá a probabilidade de

que a partícula seja refletida pelo degrau de potencial de volta à região $x < 0$. Esta probabilidade é o *coeficiente de reflexão* R. Ou seja,

$$R = \frac{B^*B}{A^*A} = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right)^*\left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right) = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right)^2 \qquad E > V_0 \quad (6\text{-}40)$$

Vemos deste resultado que $R < 1$ quando $E > V_0$, isto é, quando a energia total da partícula é maior do que a altura do degrau de potencial. Isto está em contraste com o valor $R = 1$ quando $E < V_0$, obtido a partir do resultado da seção 6-3. Evidentemente, o que é surpreendente nesse resultado não é que $R < 1$, e sim que $R > 0$. Ele é surpreendente porque uma partícula clássica jamais seria refletida caso tivesse energia suficiente para passar a decontinuidade do potencial. Por outro lado, em uma descontinuidade correspondente, uma onda clássica seria refletida, como discutiremos em breve.

Também nos interessa o *coeficiente de transmissão* T, que especifica a probabilidade de que a partícula seja transmitida através do degrau da região $x < 0$ para a região $x > 0$. O cálculo de T é ligeiramente mais complicado do que o cálculo de R, porque a velocidade da partícula é diferente nas duas regiões. Segundo a convenção aceita, os coeficientes de transmissão e reflexão são na verdade definidos em termos de razões entre fluxos de probabilidade. Um *fluxo de probabilidade* é a probabilidade por segundo de que uma partícula seja encontrada ao cruzar algum ponto de referência, se movendo em um sentido particular. O fluxo de probabilidade incidente é a probabilidade por segundo de encontrar a partícula cruzando um ponto em $x < 0$ se movendo no sentido de x crescente; o fluxo de probabilidade refletida é a probabilidade por segundo de encontrar uma partícula cruzando um ponto em $x < 0$ se movendo no sentido de x decrescente; e o fluxo de probabilidade transmitido é a probabilidade por segundo de encontrar uma partícula cruzando um ponto em $x > 0$ se movendo no sentido de x crescente. Como a probabilidade por segundo de que uma partícula cruze um dado ponto é proporcional à distância que ela percorre por segundo, o fluxo de probabilidade é proporcional não apenas à intensidade da onda apropriada, mas também à velocidade apropriada da partícula. Portanto, segundo a definição estrita, o coeficiente de reflexão R é

$$R = \frac{v_1 B^*B}{v_1 A^*A} = \frac{B^*B}{A^*A} \qquad (6\text{-}41)$$

onde v_1 é a velocidade da partícula na região $x < 0$. Como as velocidades se simplificam, o que resta é idêntico à fórmula que usamos anteriormente para R. Para T, as velocidades *não* se simplificam, e temos

$$T = \frac{v_2 C^*C}{v_1 A^*A} = \frac{v_2}{v_1}\left(\frac{2k_1}{k_1 + k_2}\right)^2$$

onde v_2 é a velocidade da partícula na região $x > 0$. Mas

$$v_1 = \frac{p_1}{m} = \frac{\hbar k_1}{m} \qquad \text{e} \qquad v_2 = \frac{p_2}{m} = \frac{\hbar k_2}{m}$$

Assim, a expressão acima dá

$$T = \frac{k_2}{k_1}\frac{(2k_1)^2}{(k_1 + k_2)^2} = \frac{4k_1k_2}{(k_1 + k_2)^2} \qquad E > V_0 \quad (6\text{-}42)$$

É fácil mostrar, substituindo R e T de (6-41) e (6-42), que

$$R + T = 1 \tag{6-43}$$

Esta relação útil é a motivação que temos para definir os coeficientes de reflexão e transmissão em termos de fluxos de probabilidade.

O fluxo de probabilidade incidente sobre o degrau de potencial é dividido em um fluxo refletido e um fluxo transmitido. Mas (6-43) mostra que sua soma é igual ao fluxo incidente; isto é, a probabilidade de que a partícula seja transmitida *ou* refletida é um. A partícula não desaparece no degrau; e ela também não se divide nele. Em qualquer tentativa particular, a partícula irá em um sentido ou em outro. Para um grande número de tentativas, a probabilidade média de ir no sentido de x decrescente é dada por R, e a probabilidade média de ir no sentido de x crescente é medida por T.

Observe que R e T não mudam de valor se trocamos k_1 por k_2 em (6-40) e (6-42). Um instante de reflexão deve convencer o estudante que isto significa que seriam obtidos os mesmos valores de R e T, se a partícula incidisse sobre o degrau de potencial vinda da região $x > 0$. A função de onda que descreve o movimento da partícula, e conseqüentemente o fluxo de probabilidade, é parcialmente refletida, simplesmente porque há uma mudança descontínua em $V(x)$, e não porque $V(x)$ torne-se maior no sentido de incidência da partícula. O comportamento de R e T quando k_1 e k_2 são trocados envolve uma propriedade característica de todas as ondas, que, na ótica, é às vezes chamada propriedade de *reciprocidade*. Quando a luz passa perpendicularmente através de uma superfície fina entre meios com diferentes índices de refração, uma fração da luz é refletida devido à mudança abrupta em seu comprimento de onda, e a mesma fração é refletida, independentemente de se a luz incide por um lado ou por outro da superfície. Acontece exatamente a mesma coisa quando uma partícula microscópica sofre uma mudança brusca em seu comprimento de onda de de Broglie. Na verdade, as equações que governam os dois fenômenos têm a mesma forma. Vemos, mais uma vez, que uma partícula microscópica se move de uma maneira ondulatória.

Na figura 6-11 estão feitos os gráficos dos coeficientes de transmissão e reflexão como função da razão E/V_0. Substituindo k_1 e k_2 em (6-40), obtemos que essas expressões para os coeficientes de reflexão e transmissão podem ser escritas em termos da razão E/V_0 na forma

$$R = 1 - T = \left(\frac{1 - \sqrt{1 - V_0/E}}{1 + \sqrt{1 - V_0/E}}\right)^2 \qquad \frac{E}{V_0} > 1 \tag{6-44}$$

A figura também mostra o resultado

$$R = 1 - T = 1 \qquad \frac{E}{V_0} < 1$$

obtido em (6-27) da seção precedente para um potencial degrau com $E/V_0 < 1$.

Por exemplo, para $E/V_0 = 1{,}33$ o coeficiente de transmissão tem o valor $T = 0{,}88$. Esta razão E/V_0 corresponde ao caso $k_2 = k_1/2$, cuja densidade de probabilidade está ilustrada na figura 6-10. Observe daquela figura que a probabilidade de encontrar a partícula em uma dada extensão do eixo x, suficientemente grande para que tomemos uma média das flutuações quânticas na densidade de probabilidade, é quase duas vezes maior à direita do potencial degrau do que à esquerda. De um ponto de vista clássico, que é apropriado para discutir uma média das flutuações quânticas, pode ser dito que as razões para isto são: (a) a probabilidade de que a partícula passe o degrau e continue na região à sua direita é quase igual a um, e (b) a velocidade da partícula é dividida por dois quando ela entra na região à direita do degrau já que $k = p/\hbar = mv/\hbar$ e $k_2 = k_1/2$, de forma que ela gasta duas vezes mais tempo em qualquer extensão do eixo nessa região.

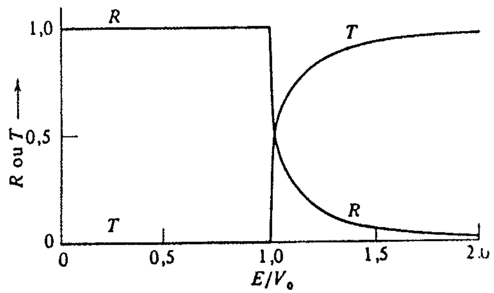


FIGURA 6-11. Os coeficientes de reflexão e transmissão R e T para uma partícula incidente sobre um potencial degrau. A abscissa E/V_0 é a razão entre a energia total da partícula e o aumento em sua energia de potencial no degrau. O caso $k_1 = 2k_2$, ilustrado na figura 6-10, corresponde a $E/V_0 = 1{,}33$.

Da figura 6-11 vemos que a energia da partícula deve ser consideravelmente maior do que a altura do potencial degrau antes que a probabilidade de ocorrer reflexão se torne desprezível. No entanto, o caso em que E se torna muito grande não é necessariamente o caso do limite clássico, para o qual sabemos que não há absolutamente reflexão. Isto porque (6-44) diz que R depende apenas da razão E/V_0, de forma que ele vai manter o mesmo valor se V_0 crescer tão rapidamente quanto E. Isto parece paradoxal, a menos que observemos que, no limite de altas energias, a nossa hipótese de que a mudança no valor do potencial degrau $V(x)$ é completamente abrupta não pode mais ser sequer uma aproximação para uma situação física real. Se a função potencial mudar (apenas) muito lentamente com x, então o comprimento de onda de de Broglie vai mudar (apenas) muito lentamente. Neste caso, a reflexão será desprezível porque a mudança em comprimento de onda é gradual, e a reflexão surge a partir de uma mudança brusca no comprimento de onda. Especificamente, se a variação relativa em $V(x)$ é muito pequena quando x varia por um comprimento de onda de de Broglie, então o coeficiente de reflexão será muito pequeno. Isto dá origem ao limite clássico, já que nesse limite o comprimento de onda de de Broglie é tão pequeno que qualquer potencial fisicamente realístico $V(x)$ muda apenas por uma fração desprezível em um comprimento de onda.

Para partículas em sistemas nucleares ou atômicos, o comprimento de onda de de Broglie pode ser grande em relação à distância na qual o potencial que atua sobre a partícula muda seu valor de forma significativa. Então o potencial degrau é uma aproximação muito boa. Para estas partículas microscópicas, a probabilidade de reflexão pode ser grande.

EXEMPLO 6-3

Quando um nêutron entra em um núcleo, fica sob influência de um potencial que cai na superfície nuclear muito rapidamente de um valor externo constante $V = 0$ a um valor interno constante de cerca de $V = -50$ MeV. A queda no potencial é o que faz com que um nêutron possa estar ligado em um núcleo. Considere um nêutron incidindo sobre um núcleo com uma energia cinética externa $K = 5$ MeV, que é típica de um nêutron logo que ele é emitido a partir de uma fissão nuclear. Faça uma estimativa da probabilidade de que o nêutron seja refletido na superfície nuclear, desta forma não conseguindo entrar e induzir outra fissão nuclear.

Para uma estimativa, podemos supor o potencial nêutron-núcleo como sendo um potencial degrau unidimensional, como está ilustrado na figura 6-12. Devido à propriedade de reciprocidade do coeficiente de reflexão, podemos calculá-lo a partir de (6-44), usando $V_0 = 50$ MeV e $E = 55$ MeV, por motivos que podem ser vistos a partir de uma observação da figura. Temos

$$R = \left(\frac{1 - \sqrt{1 - 50/55}}{1 + \sqrt{1 - 50/55}}\right)^2 \simeq 0{,}29$$

Esta estimativa dá uma idéia correta da grande importância do fenômeno da reflexão quando nêutrons de baixa energia colidem com núcleos. Mas o valor numérico obtido para o coeficiente de reflexão não é muito preciso, já que o potencial nêutron-núcleo real não cai tão abruptamente na superfície nuclear quanto um potencial degrau comparado ao comprimento de onda de de Broglie. ▲

6-5 A BARREIRA DE POTENCIAL

Nesta seção, consideramos uma *barreira de potencial*, como está ilustrado na figura 6-13. O potencial pode ser escrito como

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & 0 < x < a \\ 0 & x < 0 \text{ ou } x > a \end{cases} \qquad (6\text{-}45)$$

Segundo a *mecânica clássica*, uma partícula de energia total E na região $x < 0$, que incide sobre a barreira se movendo no sentido de x crescente, tem probabilidade um de ser refletida, se $E < V_0$, e probabilidade um de ser transmitida para a região $x > a$ se $E > V_0$.

Nenhuma destas afirmações descreve de forma precisa os resultados da *mecânica quântica*. Se E não for muito maior do que V_0, a teoria prevê que vai haver alguma reflexão, exceto para certos valores de E. Se E não for muito menor do que V_0, a mecânica quântica prevê que há

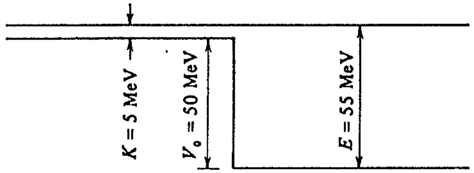


FIGURA 6-12. Um nêutron com energia cinética externa K incidente sobre um potencial degrau decrescente de profundidade V_0, que se aproxima do potencial de um núcleo. Sua energia total, medida a partir do fundo do potencial degrau, é E.

uma certa probabilidade de que a partícula seja transmitida através da barreira para a região $x > a$.

No momento em que atravessa uma barreira cuja altura excede sua energia total, uma partícula material está se comportando exclusivamente como uma onda. Mas na região após a barreira, ela pode ser detectada como uma partícula localizada, sem que seja introduzida uma incerteza significativa no conhecimento de sua energia. Assim, a penetração em uma região classicamente proibida de largura limitada *pode* ser observada, no sentido que a partícula pode ser observada, tanto antes como depois de atravessar a barreira, com energia total menor do que a energia potencial na região proibida. Vamos discutir algumas das conseqüências deste efeito fascinante nesta seção, bem como algumas conseqüências da reflexão de partículas tentando passar por uma barreira. A próxima seção está dedicada exclusivamente a exemplos deste efeito, também chamado de efeito túnel, e considera três de importância particular: (1) a emissão de partículas α por núcleos radioativos através da barreira de potencial que atua sobre elas nas vizinhanças do núcleo, (2) a inversão da molécula de amônia, que fornece uma freqüência padrão para relógios atômicos, e (3) o diodo túnel usado como interruptor em circuitos eletrônicos rápidos.

Para a barreira de potencial de (6-45), sabemos dos argumentos qualitativos do último capítulo que devem existir soluções aceitáveis da equação de Schroedinger independente do tempo para *todos* os valores da energia total $E \geqslant 0$. Também sabemos que a equação se divide em

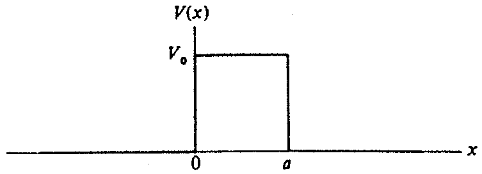


FIGURA 6-13. Uma barreira de potencial.

três equações separadas para as três regiões: $x < 0$ (à esquerda da barreira), $0 < x < a$ (dentro da barreira), e $x > a$ (à direita da barreira). Nas regiões à esquerda é à direita da barreira as equações são as de uma partícula livre com energia total E. Suas soluções gerais são

$$\begin{aligned} \psi(x) &= Ae^{ik_{\text{I}}x} + Be^{-ik_{\text{I}}x} && x < 0 \\ \psi(x) &= Ce^{ik_{\text{I}}x} + De^{-ik_{\text{I}}x} && x > a \end{aligned} \qquad (6\text{-}46)$$

onde

$$k_{\text{I}} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Na região dentro da barreira, a forma da equação, e de sua solução geral, depende de se $E < V_0$ ou $E > V_0$. Já tratamos estes dois casos nas seções anteriores. No primeiro caso, $E < V_0$, a solução geral é

$$\psi(x) = Fe^{-k_{\text{II}}x} + Ge^{k_{\text{II}}x} \qquad 0 < x < a \qquad (6\text{-}47)$$

onde

$$k_{\text{II}} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \qquad E < V_0$$

No segundo caso, $E > V_0$, é

$$\psi(x) = Fe^{ik_{\text{III}}x} + Ge^{-ik_{\text{III}}x} \qquad 0 < x < a \qquad (6\text{-}48)$$

onde

$$k_{\text{III}} = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \qquad E > V_0$$

Observe que (6-47) envolve exponenciais *reais*, enquanto que (6-46) e (6-48) envolvem exponenciais *complexas*.

Como estamos considerando o caso de uma partícula incidindo sobre a barreira vinda da esquerda, na região à direita da barreira pode existir apenas uma onda transmitida, já que não há nada nessa região que produza reflexão. Assim, podemos fazer

$$D = 0$$

Nesta situação, entretanto, não podemos fazer $G = 0$ em (6-47), já que o valor de x está limitado na região da barreira, $0 < x < a$, de forma que $\psi(x)$ para $E < V_0$ não pode se tornar infinitamente grande, mesmo se a exponencial crescente estiver presente. Também não podemos fazer $G = 0$ em (6-48), já que $\psi(x)$, para $E > V_0$, será uma componente refletida na região da barreira, que se origina na descontinuidade do potencial em $x = a$.

Consideremos primeiro o caso em que a energia da partícula é menor do que a altura da barreira, isto é, o caso:

$E < V_0$

Ao igualarmos as equações para $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ nos pontos $x = 0$ e $x = a$, obteremos quatro equações para as constantes arbitrárias A, B, C, F e G. Estas equações podem ser utilizadas para calcular B, C, F e G em termos de A. O valor de A determina a amplitude da autofunção, e pode ser mantida arbitrária. A forma da densidade de probabilidade correspondente à autofunção obtida é indicada na figura 6-14 para uma situação típica. Na região $x > a$ a função de onda é uma onda plana, e portanto a densidade de probabilidade é constante, como para $x > 0$ na figura 6-10. Na região $x < 0$, a função de onda é basicamente uma onda estacionária, mas tem em sua composição também uma onda que se propaga, devido ao fato da onda refletida ter uma amplitude menor do que a da onda incidente. Portanto, a densidade de probabilidade nessa região oscila, mas tem valores mínimos um pouco maiores do que zero, como para $x < 0$ na figura 6-10. Na região $0 < x < a$, a função de onda tem componentes dos dois tipos, mas é basicamente uma onda estacionária de amplitude decrescente exponencialmente, e esse comportamento pode ser observado se verificamos o comportamento da densidade de probabilidade na região.

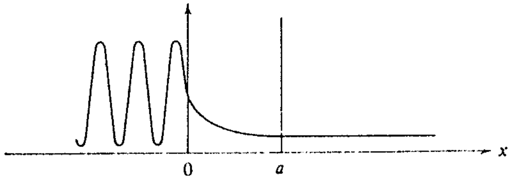


FIGURA 6-14. A função densidade de probabilidade $\psi^*\psi$ para uma situação típica de penetração de barreira.

O resultado mais interessante do cálculo é a razão T entre o fluxo de probabilidade transmitido através da barreira para a região $x > a$ e o fluxo de probabilidade incidente sobre a barreira. Obtemos que esse coeficiente de transmissão é

$$T = \frac{v_1 C^*C}{v_1 A^*A} = \left[1 + \frac{(e^{k_{II}a} - e^{-k_{II}a})^2}{16\frac{E}{V_0}\left(1 - \frac{E}{V_0}\right)}\right]^{-1} = \left[1 + \frac{\operatorname{senh}^2 k_{II}a}{4\frac{E}{V_0}\left(1 - \frac{E}{V_0}\right)}\right]^{-1} \qquad (6\text{-}49)$$

onde

$$k_{II}a = \sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}\left(1 - \frac{E}{V_0}\right)} \qquad E < V_0$$

Se os expoentes forem muito grandes, esta fórmula se reduz a

$$T \simeq 16\frac{E}{V_0}\left(1 - \frac{E}{V_0}\right)e^{-2k_{II}a} \qquad k_{II}a \gg 1 \qquad (6\text{-}50)$$

como pode ser facilmente verificado. Quando (6-50) é uma boa aproximação, T é extremamente pequeno.

Estas equações fazem uma previsão que, do ponto de vista da mecânica clássica, é bem notável. Elas dizem que uma partícula de massa m e energia total E, incidente sobre uma barreira de potencial de altura $V_0 > E$ e largura finita a, tem na realidade uma certa probabilidade T de penetrar na barreira e aparecer do outro lado. Este fenômeno é chamado *penetração de barreira* ou *efeito túnel*. Evidentemente, T é praticamente nulo no limite clássico, porque nesse limite a grandeza $2mV_0a^2/\hbar^2$, que é uma medida da opacidade da barreira, é extremamente grande.

Vamos em breve discutir a penetração de barreira em detalhes; mas, antes disto, terminemos de descrever os cálculos considerando o caso no qual a energia da partícula é maior do que a altura da barreira, isto é, o caso:

$E > V_0$

Neste caso, a autofunção é oscilatória nas três regiões, mas com comprimento de onda maior na região da barreira, $0 < x < a$. O cálculo das constantes B, C, F e G, por meio da aplicação das condições de continuidade em $x = 0$ e $x = a$, leva à seguinte fórmula para o coeficiente de transmissão

$$T = \frac{v_1 C^*C}{v_1 A^*A} = \left[1 - \frac{(e^{ik_{III}a} - e^{-ik_{III}a})^2}{16\frac{E}{V_0}\left(\frac{E}{V_0} - 1\right)}\right]^{-1} = \left[1 + \frac{\operatorname{sen}^2 k_{III}a}{4\frac{E}{V}\left(\frac{E}{V_0} - 1\right)}\right]^{-1} \qquad (6\text{-}51)$$

onde

$$k_{III}a = \sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}\left(\frac{E}{V_0} - 1\right)} \qquad E > V_0$$

EXEMPLO 6-4

Um elétron incide sobre uma barreira retangular de altura $V_0 = 10$ eV e largura $a = 1{,}8 \times 10^{-10}$ m. Esta barreira retangular é uma idealização da barreira encontrada por um elétron espalhado por um átomo de um gás negativamente ionizado no "plasma" de um tubo de descarga gasoso. A barreira real não é, evidente-

mente, retangular, mas tem aproximadamente a altura e a largura citadas. Calcule o coeficiente de transmissão T e o coeficiente de reflexão R, em função da energia total do elétron.

Do exemplo 6-2, podemos ver que, se E é uma fração apreciável de V_0, a distância de penetração Δx será comparável à largura da barreira, a. Podemos portanto esperar uma transmissão apreciável através da barreira. Para determinar quanto vale exatamente esta transmissão, vamos usar os dados numéricos para calcular a combinação de parâmetros

$$\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} \simeq \frac{2 \times 9 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10 \text{ eV} \times 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ J/eV} \times (1{,}8)^2 \times 10^{-20} \text{m}^2}{10^{-68} \text{ J}^2\text{-s}^2} \simeq 9$$

que aparece em (6-49). A partir disso, podemos traçar um gráfico de T, e também de $R = 1 - T$, em função de E/V_0, na região $0 \leqslant E/V_0 \leqslant 1$. O gráfico é mostrado na figura 6-15. Vemos que T é muito pequeno quando $E/V_0 \ll 1$. Mas quando E/V_0 é apenas um pouco maior do que um, de forma a que E seja aproximadamente tão grande quanto V_0, T não é absolutamente desprezível. Por exemplo, quando E valer a metade de V_0, de forma que $E/V_0 = 0{,}5$, o coeficiente de transmissão tem o valor apreciável $T \simeq 0{,}05$. É evidente que os elétrons podem penetrar nesta barreira com relativa facilidade.

Para $E/V_0 > 1$, calculamos T, e $R = 1 - T$, a partir de (6-51), usando a mesma combinação de parâmetros anterior. Os resultados também são mostrados na figura 6-15. Para $E/V_0 > 1$, o coeficiente de transmissão T é em geral um pouco menor do que um, devido a reflexões nas descontinuidades do potencial. No entanto, de (6-51) pode ser visto que $T = 1$ sempre que $k_{III}a = \pi, 2\pi, 3\pi, \ldots$ Esta é simplesmente a condição de que o comprimento da região da barreira, a, seja igual a um número inteiro ou semi-inteiro de comprimentos de onda de de Broglie $\lambda_{III} = 2\pi/k_{III}$ nessa região. Para esta barreira particular, elétrons de energia $E \simeq 21$ eV, 53 eV, etc., satisfazem à condição $k_{III}a = \pi, 2\pi$, etc., e assim passam para a região $x > a$ sem que haja qualquer reflexão. O efeito é um resultado da interferência construtiva entre reflexões em $x = 0$ e $x = a$. Está intimamente relacionado ao *efeito Ramsauer* observado no espalhamento de elétrons de baixas energias por átomos de gases nobres, no qual elétrons com certas energias na região de poucos elétrons-volt passam através desses átomos como se eles não existissem, e têm portanto coeficientes de transmissão iguais a um. Essencialmente o mesmo efeito é observado no espalhamento de nêutrons, com energias de uns poucos MeV, por todos os núcleos. O efeito nuclear, chamado ressonância de forma, será discutido mais tarde neste curso. ▲

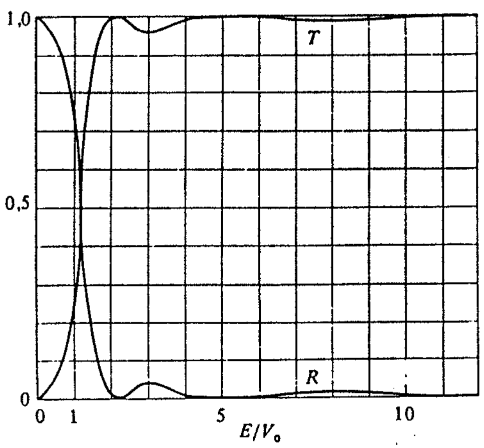


FIGURA 6-15. Os coeficientes de reflexão e transmissão R e T para uma partícula incidindo sobre uma barreira de potencial de altura V_0 e largura a, tal que $2mV_0a^2/\hbar^2 = 9$. A abscissa E/V_0 é a razão entre a energia total da partícula e a altura da barreira de potencial.

Podemos juntar os resultados das três últimas seções comparando o gráfico da dependência em energia do coeficiente de reflexão R por uma barreira de potencial, na figura 6-15, com o

mesmo gráfico para um degrau de potencial, na figura 6-11. As comparações mostram que para os dois potenciais, $R \to 1$ quando $E/V_0 \to 0$ e $R \to 0$ quando $E/V_0 \to \infty$, com a diminuição em R ocorrendo em torno de $E/V_0 = 1$. No entanto, para a barreira de potencial o coeficiente de reflexão se aproxima gradualmente de um, em baixas energias, já que a largura finita da região classicamente proibida permite alguma transmissão. Também, o coeficiente de reflexão da barreira de potencial, em altas energias, oscila, devido às interferências entre as reflexões em suas duas descontinuidades. Como o degrau de potencial pode ser considerado como um caso limite de uma barreira de largura muito grande, podemos ver, de nossa comparação, o comportamento do coeficiente de reflexão da barreira de potencial nesse limite.

Vamos agora discutir em detalhes as origens desses resultados. Todos eles envolvem fenômenos que surgem do comportamento ondulatório do movimento de partículas microscópicas, e cada fenômeno também é observado em outros tipos de movimento ondulatório. Como observamos no Capítulo 5, a equação diferencial independente do tempo que governa o movimento ondulatório clássico tem a mesma forma que a equação de Schroedinger independente do tempo. Por exemplo, radiação eletromagnética de freqüência ν se propagando através de um meio com índice de refração μ obedece à equação

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \left(\frac{2\pi\nu}{c}\mu\right)^2 \psi(x) = 0 \tag{6-52}$$

onde a função $\psi(x)$ especifica o valor do campo elétrico ou campo magnético. Quando a comparamos com a equação de Schroedinger independente do tempo, escrita na forma

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0$$

podemos ver que elas são idênticas se o índice de refração da primeira for relacionado à função potencial da última por meio da relação

$$\mu(x) = \frac{c}{2\pi\nu}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]} \tag{6-53}$$

Logo o comportamento de um sistema ótico com índice de refração $\mu(x)$ deve ser idêntico ao comportamento de um sistema mecânico com energia potencial $V(x)$, desde que as duas funções estejam relacionadas como em (6-53). Sem dúvida, existem fenômenos óticos exatamente análogos a cada um dos fenômenos quânticos que surgem ao considerarmos o movimento de uma partícula não ligada. Um fenômeno ótico, inteiramente análogo à transmissão total de partículas por barreiras de comprimento igual a um número inteiro ou semi-inteiro de comprimentos de onda, é utilizado no revestimento de lentes para obtenção de transmissões muito altas de luz e em filtros óticos de filmes finos.

Um análogo ótico da penetração de barreiras por partículas é obtido com os índices de refração imaginários que surgem na reflexão interna total. Considere um raio de luz incidindo sobre uma superfície de separação entre o ar e o vidro em um ângulo maior do que o ângulo crítico θ_c. O comportamento resultante do raio de luz é chamado *reflexão interna total*, e está ilustrado na parte superior da figura 6-16. Um tratamento detalhado do processo em termos da teoria eletromagnética mostra que o índice de refração, medido ao longo da linha ABC, é real na região AB, mas imaginário na região BC. Observe que um $\mu(x)$ imaginário é sugerido por (6-53) para uma região análoga a uma na qual $E < V(x)$. Além disso, a teoria eletromagnética mostra que há vibrações eletromagnéticas na região BC, exatamente com a mesma forma da onda estacionária exponencial decrescente de (6-29) para a região onde $E < V(x)$. O fluxo de energia (o

vetor de Poynting) é zero nesta onda eletromagnética estacionária, assim como o fluxo de probabilidade é zero para a onda estacionária da mecânica quântica, de forma que o raio de luz é totalmente refletido. No entanto, se um segundo bloco de vidro for colocado suficientemente próximo ao primeiro bloco, de forma a estar na região na qual as vibrações eletromagnéticas ainda são apreciáveis, essas vibrações são captadas e se propagam através do segundo bloco. Além disso, as vibrações eletromagnéticas no espaçamento com ar agora conduzem um fluxo de energia até o segundo bloco. Este fenômeno, chamado *reflexão interna total frustrada*, está ilustrado na parte inferior da figura 6-16. Acontece basicamente a mesma coisa no caso quântico, quando a região na qual $E < V(x)$ é diminuída desde uma largura infinita (degrau de potencial) até uma largura finita (barreira de potencial). A transmissão de luz através do espaçamento com ar, em um ângulo de incidência maior do que o ângulo crítico, foi observada pela primeira vez por Newton, por volta de 1700. A equação relacionando a intensidade do feixe transmitido com a largura do espaçamento com ar, e outros parâmetros, é idêntica em forma a (6-49), e foi verificada experimentalmente.

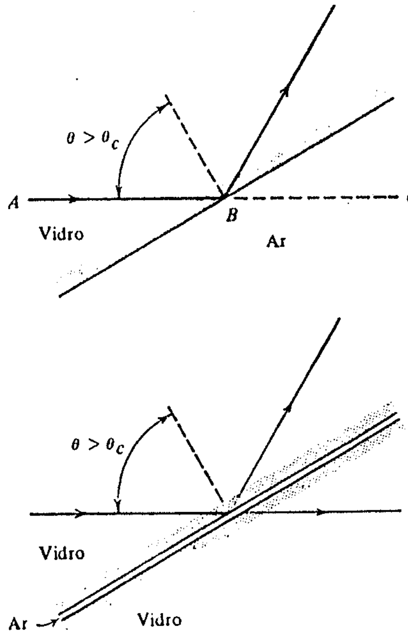


FIGURA 6-16. *Ao alto*: Ilustração da reflexão interna total de um raio de luz. O ângulo de incidência é maior do que o ângulo crítico. *Embaixo*: Ilustração da reflexão interna total frustrada. Uma parte do raio luminoso é transmitida através do espaçamento com ar se este for suficientemente estreito.

É particularmente fácil observar a reflexão interna total frustrada de ondas eletromagnéticas usando a região de microondas do espectro e dois blocos de parafina separados por um espaço contendo ar. Além disso, uma verificação cuidadosa das fotografias dos "tanques de onda" das figuras 6-17 e 6-18 mostrarão que o fenômeno pode ser observado até com ondas de água. A reflexão interna total frustrada, ou seu equivalente quântico, a penetração de barreiras, surge a partir de propriedades comuns a todas as formas de movimento ondulatório, tanto clássico quanto quântico.

6-6 EXEMPLOS DE PENETRAÇÃO DE BARREIRAS POR PARTÍCULAS

Há uma série de exemplos importantes e interessantes de penetração de barreiras por partículas microscópicas. Um exemplo comum, mas não reconhecido abertamente como tal, ocorre nas ligações elétricas domésticas com fios de alumínio. A forma usual com que um eletricista junta dois fios é torcendo-os em conjunto. Freqüentemente há uma camada de óxido de alumínio entre os dois fios, e este material é um isolante muito bom. Felizmente, a camada é extremamente fina, de forma que os elétrons que se movem através do fio são capazes de ultrapassar a camada por penetração de barreira.

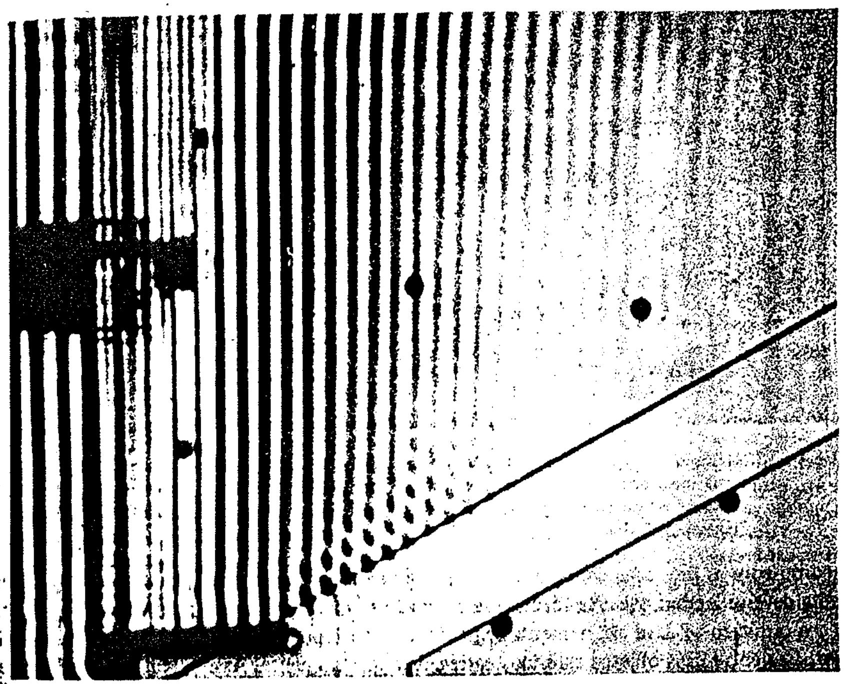


FIGURA 6-17. A reflexão interna total de ondas de água. À esquerda, é produzido um conjunto de ondas em uma região de água rasa, sendo as ondas iluminadas de forma a que suas cristas sejam facilmente visíveis. As ondas são refletidas totalmente no limite da região onde a camada de água fica abruptamente mais profunda; a reflexão ocorre porque a velocidade das ondas na água depende da profundidade da água. Observe que a intensidade das ondas cai rapidamente quando elas tentam penetrar na região de água mais profunda, mas que existe alguma penetração nessa região. (Cortesia Film Studio, Education Development Center)

Historicamente, a primeira aplicação da teoria quântica de penetração de barreiras por partículas foi a explicação de um paradoxo, existente há muito, relativo à emissão de partículas α no decaimento de núcleos radioativos. Como exemplo, consideremos o núcleo de U^{238}. A energia potencial $V(r)$ de uma partícula α a uma distância r do centro do núcleo foi pesquisada, em torno de 1910, por Rutherford e outros, que realizaram experiências de espalhamento. Usando como teste as partículas α de 8,8 MeV emitidas por núcleos radioativos de Po^{212}, foi observado que sua probabilidade de espalhamento em vários ângulos por núcleos de U^{238} estava

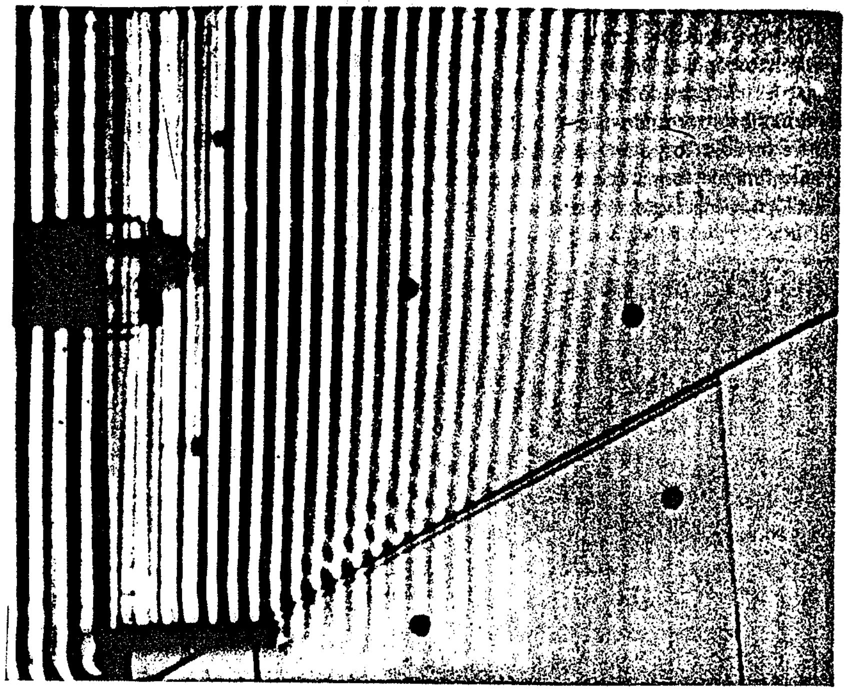


FIGURA 6-18. Reflexão interna total frustrada de ondas de água. Quando a região de maior profundidade se torna um espaço suficientemente estreito, as ondas que penetraram na água mais profunda são captadas e transmitidas para a segunda região de água rasa. (Cortesia Film Studio, Education Development Center)

de acordo com as previsões da fórmula de espalhamento de Rutherford (vide Capítulo 4). O estudante deve se lembrar que essa fórmula se baseava na hipótese de que a interação entre a partícula α e o núcleo se dava estritamente segundo a lei de repulsão de Coulomb, que se esperaria que atuasse entre dois objetos esféricos carregados positivamente. Assim, Rutherford foi capaz de concluir que, para o núcleo U^{238}, a função potencial $V(r)$ que influenciava uma partícula α vizinha seguia a lei de Coulomb, $V(r) = 2Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$, onde $2e$ é a carga da partícula α e Ze é a carga nuclear — pelo menos para distâncias maiores do que $r'' = 3 \times 10^{-14}$ m, onde $V(r'') = 8{,}8$ MeV, a energia da partícula α de prova. Também era conhecido, a partir do espalhamento de partículas α por núcleos de átomos leves, que $V(r)$ eventualmente deixa de ser proporcional a $1/r$, quando $r < r'$, o raio nuclear, embora nesta época o valor de r' não fosse conhecido para os núcleos de átomos pesados. Além disso, como as partículas α são eventualmente emitidas por núcleos de U^{238}, supôs-se que elas existissem dentro de tais núcleos, aos quais elas estariam normalmente ligadas pelo potencial $V(r)$. A partir destes argumentos, conclui-se que a forma de $V(r)$ na região $r < r''$ deve, qualitativamente, ser como está mostrado na figura 6-19. Esta conclusão foi verificada por experiências modernas que envolvem o espalhamento de partículas α produzidas por cíclotrons com energias suficientemente altas para permitir a investigação do potencial sobre todos os valores possíveis de r.

O paradoxo estava relacionado ao fato que também se sabia que a energia cinética de partículas α emitidas em decaimentos radioativos por U^{238} era de 4,2 MeV. A energia cinética era,

evidentemente, medida a uma distância muito grande do núcleo, onde $V(r) = 0$ e a energia cinética se igualava à energia total E. Este valor para a energia total constante das partículas α (do decaimento) emitidas pelo U^{238} também está mostrado na figura 6-19. Do ponto de vista da mecânica clássica, a situação era certamente paradoxal. Uma partícula α com energia total E está inicialmente na região $r < r'$. Esta região é separada do resto do espaço por uma barreira de potencial de altura que se sabia ser pelo menos duas vezes maior do que E. Ainda assim, observou-se que ocasionalmente a partícula α penetra na barreira e se afasta, indo para valores maiores de r.

Colocando o problema de outra forma, segundo a mecânica clássica uma partícula α emitida de uma região onde a função energia potencial tem a forma indicada na figura 6-19 deve, necessariamente, ter uma energia cinética muito maior do que a que foi observada na realidade,

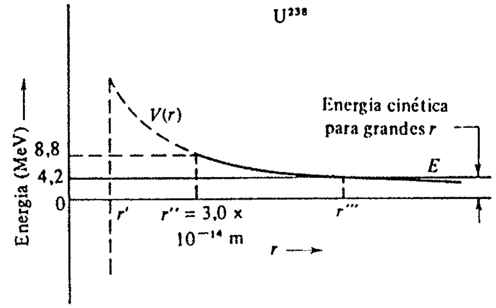


FIGURA 6-19. A energia potencial V que atua sobre uma partícula α a uma distância r do centro de um núcleo de U^{238}, e a energia total E de uma partícula α emitida por este núcleo radioativo. Sabia-se, a partir de medidas de espalhamento, que a parte sólida da curva do potencial estava de acordo com a lei de Coulomb, até a distância da maior aproximação r'' de uma partícula α com 8,8 MeV. A parte tracejada da curva mostra que se supôs que o potencial continuava a estar de acordo com a lei de Coulomb até o raio nuclear r', onde ele deveria cair muito rapidamente, de forma a termos uma região onde a partícula pudesse estar ligada. Uma partícula α de 4,2 MeV emitida pelo núcleo radioativo deve penetrar na barreira de potencial que vai do raio r' ao ponto a uma distância r'' do centro, onde a sua energia potencial V se torna menor do que sua energia total E.

quando ela está longe da região. A razão disto é simplesmente que na mecânica clássica a energia total deve ser maior do que o valor máximo da energia potencial, caso a partícula escape da barreira. Consideremos a seguinte analogia. Você está caminhando sob o vão de uma ponte muito alta, sem olhar para cima. De repente, um tijolo atinge sua cabeça, mas apenas levemente, com um leve toque. Não há nenhum lugar de onde o tijolo possa ter vindo que não a ponte, mas um tijolo caindo de tal altura teria ganho uma energia cinética suficiente para matá-lo!

Em 1928, Gamow, Condon e Gurney trataram a emissão de partículas α como um problema quântico de penetração de barreiras. Eles supuseram que $V(r) = 2Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$, para $r > r'$, onde $2e$ é a carga da partícula α e Ze é a carga do núcleo que sobra após a partícula α ter sido emitida. Eles supuseram também que $V(r) < E$ para $r < r'$, como está mostrado na figura 6-19. A equação (6-50) foi utilizada no cálculo do coeficiente de transmissão T, já que o expoente $k_{II}a$, que determina T, tem um valor grande se comparado a um. Na verdade, o expoente é tão grande que a exponencial domina totalmente o comportamento de T, e foi suficiente tomar

$$T \simeq e^{-2k_{II}a} = e^{-2\sqrt{(2m/\hbar^2)(V_0 - E)}\,a} \qquad (6\text{-}54)$$

Esta expressão foi obtida para uma barreira retangular de altura V_0 e largura a, mas pode ser aplicada à barreira $V(r)$, considerando-a como sendo um conjunto de barreiras retangulares adjacentes de altura $V(r_i)$ e largura muito pequena Δr_i. Este processo leva, no limite, à expressão

$$T \simeq e^{-2\int_{r'}^{r'''} \sqrt{(2m/\hbar^2)[V(r)-E]}\,dr} \tag{6-55}$$

onde a integração é feita entre o raio nuclear r', no qual $V(r)$ passa a ser maior do que E, ao raio r''', onde $V(r)$ passa a ser menor do que E. O uso de (6-54), que foi obtido para um caso unidimensional, em (6-55), que se refere a um problema tridimensional, foi justificado porque as partículas α são sempre emitidas com momento angular nulo. Isto é, elas se movem fora do núcleo ao longo de trajetórias basicamente lineares que partem do centro nuclear, obedecendo a equações que são basicamente unidimensionais.

A grandeza T dá a probabilidade de que em uma tentativa uma partícula α penetre na barreira. O número de tentativas por segundo pode ser estimado como

$$N \simeq \frac{v}{2r'} \tag{6-56}$$

se supusermos que uma partícula α está oscilando com velocidade v dentro do núcleo de diâmetro $2r'$. Então a probabilidade por segundo de que o núcleo decaia emitindo uma partícula α, chamada taxa de decaimento R, seria

$$R \simeq \frac{v}{2r'} e^{-2\int_{r'}^{r'''} \sqrt{(2m/\hbar^2)(2Ze^2/4\pi\epsilon_0 r - E)}\,dr} \tag{6-57}$$

Sabemos atualmente que (6-56) não é uma estimativa muito precisa, mas essa função, ou sua forma mais correta, varia tão lentamente comparada à rápida variação da exponencial, que o resultado expresso por (6-57) é uma estimativa precisa.

Ao aplicar (6-57) a um núcleo radioativo particular, Gamow, Condon e Gurney consideraram todas as grandezas que aparecem na expressão como conhecidas, exceto v e r' (r''' pode ser calculado a partir de Z e de E). Supondo que v é comparável à velocidade da partícula α após a emissão (isto é, $mv^2/2 = E$), a taxa de decaimento R é então uma função apenas do raio nuclear r'. Usando $r' = 9 \times 10^{-15}$ m, o que é certamente coerente com os valores obtidos pelas análises de Rutherford do espalhamento de partículas α por núcleos leves, eles obtiveram valores de R que estavam em boa concordância com os medidos experimentalmente, embora a taxa de decaimento para os diversos núcleos varie dentro de uma região *extremamente* grande. Por exemplo, para U^{238}, a taxa de decaimento é $R = 5 \times 10^{-18}$ s^{-1}. Um exemplo, no outro extremo, é Po^{212}, para o qual $R = 2 \times 10^6$ s^{-1}. Esta variação em R é devida principalmente à variação, de uma fonte radioativa para outra, da energia E das partículas α emitidas. A altura da barreira e o raio nuclear não variam de forma significativa para os núcleos na região limitada da tabela periódica onde se encontram os núcleos que emitem partículas α. Uma comparação entre a experiência e a teoria está mostrada na figura 6-20. A aplicação bem sucedida da mecânica quântica de Schroedinger ao paradoxo da emissão de partículas α deu uma de suas primeiras e mais convincentes verificações.

A penetração de barreiras por átomos ocorre na *inversão* periódica da molécula de amônia, NH_3. A figura 6-21 ilustra esquematicamente a estrutura desta molécula. Ela consiste de três átomos de H arrumados em um plano e eqüidistantes do átomo de N. Há duas posições de equilíbrio totalmente equivalentes para o átomo de N, uma de cada lado do plano que contém os átomos de H. A figura 6-22 indica a energia potencial que atua sobre o átomo de N, como função de sua distância x a este plano. A função potencial $V(x)$ tem dois mínimos, correspon-

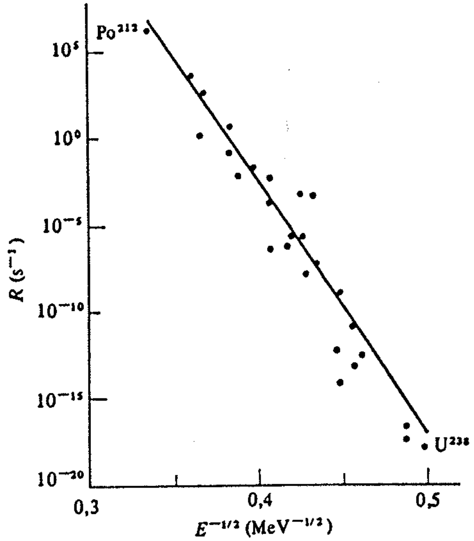


FIGURA 6-20. A probabilidade por segundo R de que uma partícula α de energia E seja emitida por um núcleo radioativo. Os pontos são as medidas experimentais e a curva sólida é a previsão de (6-57), um resultado da teoria de penetração de barreira.

dendo às duas posições de equilíbrio, que estão dispostos simetricamente em torno de um máximo local em $x = 0$. Este máximo, que constitui uma barreira separando as duas regiões onde a partícula pode estar ligada, surge das forças repulsivas coulombianas que atuam sobre o átomo de N se ele penetra no plano dos átomos de H. As forças são suficientemente grandes para que segundo a mecânica clássica o átomo de N não possa cruzar a barreira, se a molécula estiver em um de seus estados de menor energia, isto é, as menores energias possíveis para este potencial estão abaixo do alto da barreira, como está indicado na figura. Mas a penetração nas regiões classicamente proibidas permite que o átomo de N passe através da barreira. Se ele está inicialmente de um dos lados, ele atravessará a barreira e ocasionalmente aparecerá do outro lado. Então ele fará isto novamente no sentido oposto. O átomo de N na verdade oscila lentamente, através do plano dos átomos de H. A freqüência de oscilação é $\nu = 2{,}3786 \times 10^{10}$ Hz, quando a molécula está no seu estado fundamental. Essa freqüência é muito menor do que as encontradas em vibra-

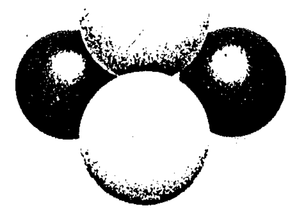


FIGURA 6-21. Uma ilustração esquemática da molécula de NH_3. As esferas claras representam os três átomos de hidrogênio arrumados em um plano. As esferas escuras representam duas posições de equilíbrio equivalentes do único átomo de N.

ções moleculares que não envolvem penetração de barreira, ou em outros fenômenos moleculares ou atômicos. Devido às simplificações técnicas resultantes, a freqüência foi usada como um padrão para os primeiros relógios atômicos, que medem o tempo com precisão máxima.

Um exemplo recente, e muito útil, de penetração de barreiras por elétrons é encontrado no diodo túnel. Ele é um componente semicondutor, como um transistor, que é usado em circuitos eletrônicos rápidos, já que sua resposta em alta freqüência é muito melhor do que a de qualquer outro transistor. A operação de um diodo será explicada no Capítulo 13, quando estivermos discutindo semicondutores. Aqui diremos apenas que o diodo utiliza penetração de barreira controlável para ligar ou desligar correntes tão rapidamente que pode ser utilizado para fazer um oscilador que opere em freqüências superiores a 10^{11} Hz.

6-7 O POÇO DE POTENCIAL QUADRADO

Nas seções anteriores, consideramos o movimento de partículas em potenciais que não são capazes de limitá-las a determinadas regiões do espaço. Embora uma série de fenômenos quânticos interessantes tenham surgido, a quantização da energia não apareceu. É claro que sabemos, das discussões qualitativas do último capítulo, que podemos esperar que haja quantização de energia apenas no caso em que os potenciais são capazes de aprisionar uma partícula. Nesta seção vamos discutir um dos potenciais mais simples que apresentam esta propriedade, o *poço de potencial quadrado*.

O potencial nesse caso pode ser escrito como

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & x < -a/2 \text{ ou } x > +a/2 \\ 0 & -a/2 < x < +a/2 \end{cases} \qquad (6\text{-}58)$$

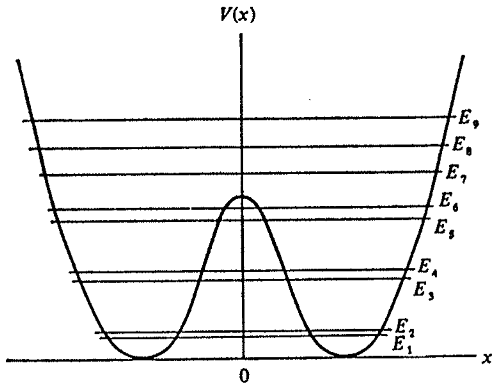


FIGURA 6-22. A energia potencial do átomo de N na molécula de NH_3, como função de sua distância ao plano que contém os três átomos de H, que está colocado em $x = 0$. Em seus estados de mais baixas energias, a energia total da molécula está abaixo do alto da barreira que separa os dois mínimos, como indicado pelos autovalores do potencial mostrados na figura.

A ilustração na figura 6-23 indica a origem de seu nome. Se uma partícula tem energia total $E < V_0$, então segundo a *mecânica clássica* ela pode estar somente na região $-a/2 < x < +a/2$ (dentro do poço). A partícula está limitada a esta região e oscila entre os extremos da região com momento de módulo constante mas com sentidos alternados. Além disso, *qualquer* valor $E > 0$ para a energia total é possível. No entanto, segundo a *mecânica quântica* apenas *certos* valores da energia total separados discretamente são possíveis.

O poço de potencial quadrado é freqüentemente utilizado na mecânica quântica para representar uma situação na qual uma partícula se move em uma região limitada do espaço sob a influência de forças que a mantêm nesta região. Embora este potencial simplificado perca alguns dos detalhes do movimento, ele contém a característica básica, de limitar a partícula a uma região de um certo tamanho. Da discussão no exemplo 6-2, é evidente que é uma boa aproximação representar o potencial que atua sobre um elétron de condução em um bloco de metal por meio de um poço quadrado. A profundidade do poço quadrado é de cerca de 10 eV, e sua largura é igual à largura do bloco. A figura 6-24 indica, utilizando um ponto de vista diferente do usado no exemplo 6-2, como podemos obter algo semelhante a um poço quadrado superpondo os potenciais produzidos pelos íons positivos do metal que estão bastante próximos uns dos outros. No exemplo 6-3, indicamos que o movimento de um nêutron em um núcleo pode ser aproximado se supusermos que a partícula está em um poço de potencial quadrado de profundidade de cerca de 50 MeV. As dimensões lineares do potencial se igualam ao diâmetro nuclear, que é de cerca de 10^{-14} m.

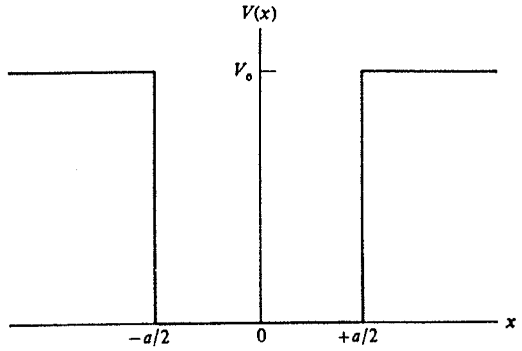


FIGURA 6-23. Um poço de potencial quadrado.

Vamos iniciar nosso tratamento considerando, qualitativamente, a forma das autofunções que são soluções da equação de Schroedinger independente do tempo para o poço de potencial quadrado de (6-58). Como nas seções anteriores, o problema se decompõe em três regiões: $x < -a/2$ (à esquerda do poço), $-a/2 < x < +a/2$ (dentro do poço) e $x > +a/2$ (à direita do poço). A chamada *solução geral* da equação na região dentro do poço é

$$\psi(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \qquad \text{onde} \qquad k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \qquad -a/2 < x < +a/2 \qquad (6\text{-}59)$$

O primeiro termo descreve ondas se propagando no sentido de x crescente, e o segundo, ondas se propagando no sentido de x decrescente. (Esta solução foi obtida na seção 6-2. Se o estudante não tiver estudado essa seção, ele pode facilmente mostrar que esta é uma solução para a equação de Schroedinger independente do tempo, para quaisquer valores das constantes arbitrárias A e B, substituindo-a em (6-2).)

A descrição clássica da partícula oscilando dentro do poço sugere que a autofunção nesta região deve corresponder a uma mistura igual de ondas se movendo nos dois sentidos. As duas ondas de mesma amplitude se propagando em sentidos opostos vão se combinar, formando uma

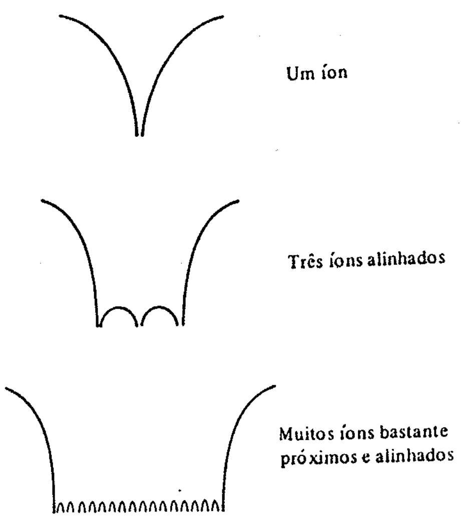


FIGURA 6-24. Uma indicação qualitativa de como podemos fazer com que a superposição dos potenciais que atuam sobre um elétron condutor em um metal se aproxime de um poço de potencial quadrado. Os potenciais se devem aos íons positivos próximos no metal.

onda estacionária. Podemos obter este comportamento igualando as duas constantes arbitrárias, de forma que $A = B$. Isto dá

$$\psi(x) = B(e^{ik_{\rm I}x} + e^{-ik_{\rm I}x})$$

que podemos escrever como

$$\psi(x) = B'\frac{e^{ik_{\rm I}x} + e^{-ik_{\rm I}x}}{2}$$

onde B' é uma nova constante arbitrária, definida pela relação $B' = 2B$. Mas esta combinação de exponenciais complexas nos dá simplesmente

$$\psi(x) = B' \cos k_{\rm I}x \qquad \text{onde} \quad k_{\rm I} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{6-60}$$

Esta autofunção descreve uma onda estacionária, já que uma inspeção na função de onda associada $\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$ mostra que ela tem nós em posições fixas, onde $\cos k_{\rm I}x = 0$.

Podemos obter também uma onda estacionária fazendo $-A = B$. Isto dá

$$\psi(x) = A(e^{ik_{\rm I}x} - e^{-ik_{\rm I}x})$$

que podemos escrever como

$$\psi(x) = A'\frac{e^{ik_{\rm I}x} - e^{-ik_{\rm I}x}}{2i}$$

onde A' é uma nova constante arbitrária, definida por $A' = 2iA$. Mas isto é exatamente

$$\psi(x) = A' \operatorname{sen} k_{\rm I}x \qquad \text{onde} \quad k_{\rm I} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{6-61}$$

Como tanto (6-60) quanto (6-61) especificam soluções da equação de Schroedinger independente do tempo para o mesmo valor de E, e como a equação diferencial é linear em $\psi(x)$, sua soma

$$\psi(x) = A' \operatorname{sen} k_{\rm I}x + B' \cos k_{\rm I}x \qquad \text{onde} \quad k_{\rm I} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \qquad -a/2 < x < +a/2 \tag{6-62}$$

também é uma solução, como pode ser verificado por substituição direta. Na verdade, esta é uma *solução geral* da equação diferencial para a região *dentro* do poço porque ela contém duas constantes arbitrárias – é tão geral quanto a solução (6-59). Matematicamente, as duas são completamente equivalentes. No entanto, é mais conveniente utilizar (6-62) em problemas que envolvem o movimento de partículas ligadas. Fisicamente podemos pensar em (6-62) como descrevendo uma situação na qual uma partícula se move de forma tal que se conhece precisamente o módulo de seu momento, $p = \hbar k_{\rm I} = \sqrt{2mE}$, mas o seu sentido pode ser tanto o de x crescente quanto o de x decrescente.

Consideremos agora as soluções da equação de Schroedinger independente do tempo nas duas regiões *fora* do poço de potencial: $x < -a/2$ e $x > +a/2$. Nestas regiões, as *soluções gerais* terão as formas

$$\psi(x) = Ce^{k_{\rm II}x} + De^{-k_{\rm II}x} \qquad \text{onde} \quad k_{\rm II} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \qquad x < -a/2 \tag{6-63}$$

e

$$\psi(x) = Fe^{k_{\rm II}x} + Ge^{-k_{\rm II}x} \qquad \text{onde} \quad k_{\rm II} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \qquad x > +a/2 \tag{6-64}$$

As duas formas de $\psi(x)$ descrevem ondas estacionárias na região fora do poço, já que na função de onda associada $\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$ as dependências em x e t ocorrem como fatores separados. Estas ondas estacionárias não têm nós, mas elas serão ajustadas às ondas estacionárias dentro do poço, que têm nós. (As soluções gerais foram obtidas na seção 6-3. Sua validade, para quaisquer valores das constantes arbitrárias C, D, F e G, pode ser facilmente verificada pelos estudantes que pularam esta seção, substituindo-as em (6-13).)

Podemos obter autofunções válidas para todos os x unindo as formas consideradas, em cada uma das três regiões de x, para soluções gerais da equação de Schroedinger independente do tempo. Estas três formas envolvem seis constantes arbitrárias: A', B', C, D, F e G. Mas como uma autofunção aceitável deve se manter sempre finita, podemos ver imediatamente que devemos fazer $D = 0$ e $F = 0$. Se isto não fosse feito, a segunda exponencial em (6-63) faria $\psi(x) \to \infty$ quando $x \to -\infty$, e a primeira exponencial em (6-64) faria $\psi(x) \to \infty$ quando $x \to +\infty$. Mais quatro equações podem ser obtidas exigindo-se que $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ sejam contínuas nos dois limites entre as regiões, $x = -a/2$ e $x = +a/2$, como é necessário para que a autofunção seja aceitável. (Elas já são unívocas.) Mas não podemos permitir que todas as quatro constantes arbitrárias que sobram sejam especificadas por estas quatro equações. Uma delas deve se manter não especificada, de forma tal que a amplitude da autofunção possa ser arbitrária. Exige-se que a amplitude seja arbitrária porque a equação diferencial é linear em relação à autofunção $\psi(x)$. Assim, pare-

ce haver uma discrepância entre o número de equações que devem ser satisfeitas e o número de constantes que podem ser ajustadas, mas isto é resolvido considerando-se a energia total E como uma constante adicional que pode ser ajustada, se necessário. Veremos que esse procedimento funciona, mas apenas para certos valores de E. Isto é, vai surgir um certo conjunto de valores possíveis da energia total E, e assim a energia total será *quantizada*, com um conjunto de autovalores. Apenas para estes valores da energia total é que a equação de Schroedinger tem soluções aceitáveis.

Não é difícil fazer o que está descrito acima, como verificaremos em breve tratando um caso especial. No entanto, o caso geral leva a uma solução que envolve uma equação transcendental complicada (uma equação na qual a incógnita está contida no argumento de uma função, como um seno), o que não permite expressar a solução de forma matematicamente concisa. Portanto, deixamos os detalhes da solução geral para o Apêndice G, e continuaremos por algum tempo com nossa discussão qualitativa.

As figuras 6-25 e 6-26 mostram, respectivamente, os autovalores e as autofunções para os três estados ligados de uma partícula em um poço de potencial quadrado particular. Não está mostrado um contínuo de autovalores que se estende para cima a partir do topo, já que qualquer valor da energia total E maior do que a altura das paredes do potencial V_0 é permitida. Também não são mostradas as autofunções do contínuo. Observando primeiro a região de x dentro do poço, notamos que a curvatura da parte senoidal da autofunção cresce à medida que a energia do autovalor correspondente aumenta. Em conseqüência disso, quanto maior for a energia, mais numerosas são as oscilações da autofunção correspondente e maior é o número de onda. Estes resultados refletem o fato de que o número de onda angular k_I, na solução de (6-62) para a região dentro do poço, é proporcional a $E^{1/2}$. O poço de potencial quadrado desenhado na figura não tem um quarto estado *ligado* porque o valor associado de k_I, e portanto de $E^{1/2}$, seria muito grande para satisfazer à condição de ligação $E < V_0$.

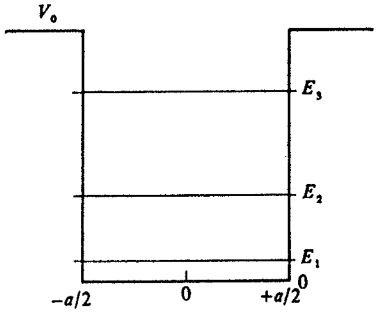


FIGURA 6-25. Um poço de potencial quadrado e seus três autovalores dos estados ligados. Não está mostrado o contínuo de autovalores da energia $E > V_0$.

Consideremos agora as partes das autofunções que se estendem às regiões fora do poço. Na mecânica clássica, uma partícula nunca poderia ser encontrada nessas regiões, já que sua energia cinética é $p^2/2m = E - V(x)$, que é negativa quando $E < V(x)$. Observemos que nestas *regiões classicamente proibidas* quanto menor for a energia do autovalor correspondente, mais rapidamente as autofunções tendem a zero. Isto está de acordo com o fato de que o parâmetro exponencial k_{II}, que aparece nas soluções (6-63) e (6-64) para a região fora do poço, é proporcional a $(V_0 - E)^{1/2}$. Também está de acordo com a idéia de que quanto mais séria for a violação da restrição clássica, de que a energia total deve ser ao menos do mesmo valor que a

energia potencial $V(x)$, menos facilmente as autofunções penetram nas regiões classicamente proibidas.

É instrutivo considerar o efeito que as autofunções sofrem se fazemos as paredes do poço quadrado ficarem muito altas, isto é, se fazemos $V_0 \to \infty$. Na figura 6-27, está mostrada a primeira autofunção para um poço de potencial quadrado. Quando $V_0 \to \infty$, E_1 crescerá, mas o fará de maneira muito lenta se comparada ao crescimento de V_0. Isto é verdadeiro porque E_1 é determinado essencialmente pela exigência de que aproximadamente metade de uma oscilação da autofunção deve se ajustar ao comprimento do poço. Assim o parâmetro exponencial $k_{II} = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$, que determina o comportamento da autofunção nas regiões fora do poço, ficará muito grande à medida que V_0 fica muito grande, e a autofunção tenderá rapidamente a ir a zero fora do poço. No limite, $\psi_1(x)$ deve ser zero para todos $x < -a/2$ e para todos

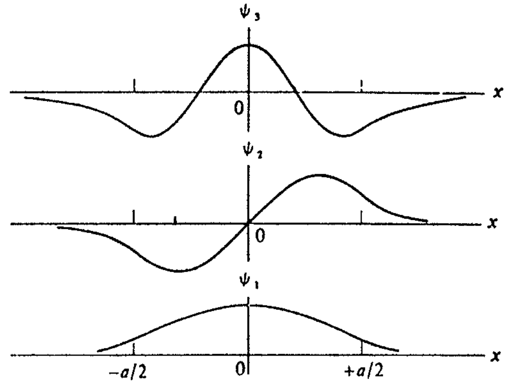


FIGURA 6-26. As três autofunções do poço quadrado da figura 6-25.

$x > +a/2$. Para um poço quadrado com paredes infinitamente altas, $\psi_1(x)$ tem a forma mostrada na figura 6-28. É evidente que este argumento é válido para todas as autofunções de um potencial deste tipo. Isto é, para todos os valores de n, em um poço de potencial quadrado infinito,

$$\psi_n(x) = 0 \quad x \leqslant -a/2 \quad \text{ou} \quad x \geqslant +a/2 \qquad (6\text{-}65)$$

Esta condição para as autofunções do poço quadrado infinito só pode ser satisfeita se for violada, em $x = \pm a/2$, a exigência da seção 5-6, de que a derivada $d\psi_n(x)/dx$ seja contínua em todos os pontos; mas se o estudante for verificar o argumento que foi apresentado para justificar a exigência, verá que a derivada deve ser contínua apenas quando o potencial for finito.

6-8 O POÇO DE POTENCIAL QUADRADO INFINITO

O poço de potencial quadrado infinito é escrito como

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < -a/2 \text{ ou } x > +a/2 \\ 0 & -a/2 < x < +a/2 \end{cases} \qquad (6\text{-}66)$$

e está ilustrado na figura 6-29. Ele tem a característica de ser capaz de ligar uma partícula que tenha qualquer energia total finita $E \geqslant 0$. Na *mecânica clássica, qualquer* dessas energias é possível, mas na *mecânica quântica* apenas *certos* autovalores discretos E_n são possíveis.

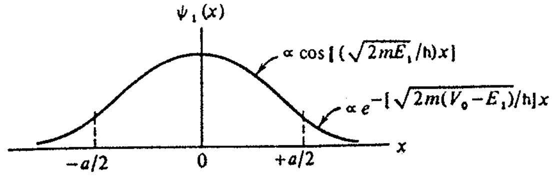


FIGURA 6-27. A primeira autofunção para um poço de potencial com paredes de altura moderada.

Veremos que é muito fácil encontrar expressões simples e concisas para os autovalores e autofunções deste potencial, porque neste caso a equação transcendental que surge na solução da equação de Schroedinger independente do tempo tem soluções simples. Para valores não muito altos do número quântico n estes autovalores e autofunções podem ser utilizados para aproximar os autovalores e autofunções correspondentes (mesmo n) de um poço de potencial com V_0 grande, mas finito. Por exemplo, foi mencionado anteriormente que é uma aproximação muito boa considerarmos o potencial de um elétron de condução em um bloco de metal como sendo um poço quadrado finito. No exemplo 6-2, mostramos que, para o metal típico Cu, as autofunções penetram nas regiões classicamente proibidas exteriores ao poço até uma distância de cerca de 10^{-10} m. Esta distância é tão pequena comparada à largura do poço quadrado – a largura do bloco de Cu – que, para a maioria dos casos, é uma aproximação igualmente boa usar-se as autofunções e autovalores correspondentes para um poço quadrado infinito, e a faremos mais tarde. Usaremos também poços de potencial quadrados infinitos para discutir as propriedades quânticas de um sistema de moléculas gasosas, e de outras partículas, que estão obrigatoriamente confinadas a uma caixa de certas dimensões. Uma partícula que se move sob a influência de um poço de potencial quadrado infinito é freqüentemente chamada *partícula em uma caixa.*

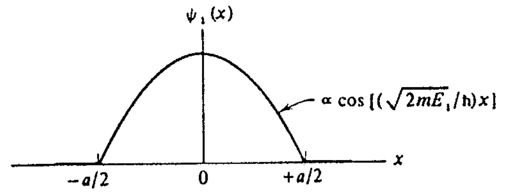


FIGURA 6-28. A primeira autofunção de um poço de potencial com paredes de altura infinita.

Na região dentro do poço, a *solução geral* da equação de Schroedinger independente do tempo para o poço de potencial quadrado infinito pode ser escrita como a onda estacionária de (6-62), que simplificamos (trocando A' por A, B' por B e k_I por k) e colocamos na forma

$$\psi(x) = A \operatorname{sen} kx + B \cos kx \qquad \text{onde} \qquad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \qquad -a/2 \leqslant x \leqslant +a/2 \qquad (6\text{-}67)$$

(Os estudantes que pularam as seções anteriores podem ver que este $\psi(x)$ representa uma onda estacionária, se notarem que a função de onda associada $\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$ tem nós fixos. Eles podem verificar que $\psi(x)$ é realmente uma solução para a equação de Schroedinger independente do tempo aplicável ao caso substituindo-a em (6-2).) Segundo a condição (6-65), $\psi(x)$ tem valor zero nas regiões fora do poço. Evidentemente, isto deve ser válido para que a densidade de probabilidade seja zero nestas regiões, pois a partícula está necessariamente confinada ao poço de potencial por suas paredes infinitamente altas. Em particular, nos limites do poço

$$\psi(x) = 0 \qquad x = \pm a/2 \qquad (6\text{-}68)$$

Isto é, a onda estacionária tem nós nas paredes da caixa.

Vamos agora obter as relações que são satisfeitas pelas constantes arbitrárias A e B, e pelo parâmetro k. Aplicando a condição de contorno (6-68) em $x = +a/2$, temos

$$A \operatorname{sen}\frac{ka}{2} + B \cos\frac{ka}{2} = 0 \qquad (6\text{-}69)$$

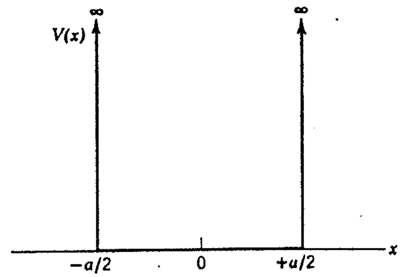


FIGURA 6-29. Um poço de potencial quadrado infinito.

Em $x = -a/2$, (6-68) dá

$$A \operatorname{sen}\left(-\frac{ka}{2}\right) + B \cos\left(-\frac{ka}{2}\right) = 0$$

ou

$$-A \operatorname{sen}\frac{ka}{2} + B \cos\frac{ka}{2} = 0 \qquad (6\text{-}70)$$

Somando as equações (6-69) e (6-70), temos

$$2B \cos\frac{ka}{2} = 0 \qquad (6\text{-}71)$$

Subtraindo-as, temos

$$2A \operatorname{sen}\frac{ka}{2} = 0 \qquad (6\text{-}72)$$

Tanto (6-71) quanto (6-72) devem ser satisfeitas. Quando isto é feito, $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ serão finitas e unívocas em todos os pontos, e $\psi(x)$ será contínua em todos os pontos. Como foi discutido no final da seção anterior, $d\psi(x)/dx$ será descontínua em $\pm x = \pm a/2$.

Não há nenhum valor do parâmetro k que faça $\cos(ka/2)$ e $\operatorname{sen}(ka/2)$ simultaneamente nulos. E certamente não queremos satisfazer às duas equações colocando tanto A quanto B iguais a zero, pois neste caso $\psi(x) = 0$ em todos os pontos, e a autofunção não nos interessaria, pois a partícula associada não estaria na caixa! No entanto, podemos satisfazer a essas equações *ou* escolhendo k de forma tal que $\cos(ka/2)$ seja zero e também fazendo A igual a zero, *ou* es-

colhendo k de forma tal que sen $(ka/2)$ seja zero e também fazendo B igual a zero. Isto é, tomamos ou

$$A = 0 \quad \text{e} \quad \cos\frac{ka}{2} = 0 \tag{6-73}$$

ou

$$B = 0 \quad \text{e} \quad \text{sen}\frac{ka}{2} = 0 \tag{6-74}$$

Portanto há dois tipos de solução.

Para o *primeiro tipo,*

$$\psi(x) = B \cos kx \qquad \text{onde} \quad \cos\frac{ka}{2} = 0 \tag{6-75}$$

Para o *segundo tipo,*

$$\psi(x) = A \,\text{sen}\, kx \qquad \text{onde} \quad \text{sen}\frac{ka}{2} = 0 \tag{6-76}$$

As condições às quais o número de onda angular k deve satisfazer, expressas em (6-75) e (6-76), estão na forma de equações transcendentais, já que a incógnita, k, aparece nos argumentos do seno e do co-seno; no entanto, estas equações transcendentais são tão simples que suas soluções podem ser expressas imediatamente em uma forma concisa. Os valores possíveis de k para o primeiro tipo, (6-75), são

$$\frac{ka}{2} = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \ldots$$

já que $\cos(\pi/2) = \cos(3\pi/2) = \cos(5\pi/2) = \ldots = 0$. É conveniente expressar isto na forma

$$k_n = \frac{n\pi}{a} \qquad n = 1, 3, 5, \ldots \tag{6-77}$$

Os valores possíveis de k para o segundo tipo, (6-76), são

$$\frac{ka}{2} = \pi, 2\pi, 3\pi, \ldots$$

já que sen π = sen 2π = sen 3π = ... = 0. Isto também pode ser expresso na forma

$$k_n = \frac{n\pi}{a} \qquad n = 2, 4, 6, \ldots \tag{6-78}$$

Conhecendo os valores possíveis de E, podemos obter as soluções da equação de Schroedinger independente do tempo para o poço quadrado infinito de (6-75) e (6-76). Obtemos

$$\psi_n(x) = B_n \cos k_n x \qquad \text{onde} \quad k_n = \frac{n\pi}{a} \qquad n = 1, 3, 5, \ldots \tag{6-79}$$

e

$$\psi_n(x) = A_n \,\text{sen}\, k_n x \qquad \text{onde} \quad k_n = \frac{n\pi}{a} \qquad n = 2, 4, 6, \ldots \tag{6-80}$$

A solução correspondente a $n = 0$ é $\psi_0(x) = A$ sen $0 = 0$; ela é eliminada porque não descreve uma partícula em uma caixa. O número quântico n foi utilizado para indexar as diferentes soluções das equações transcendentais e as autofunções correspondentes. Se for necessário aplicar a condição de normalização, as constantes A_n e B_n, que especificam as amplitudes das autofunções, serão determinadas (veja o exemplo 5-10); no entanto, normalmente não é necessário fazê-lo.

O número quântico n também é utilizado para indexar os autovalores correspondentes. Utilizando a relação $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ de (6-67), e a expressão $k_n = n\pi/a$ em (6-79) e (6-80) para os valores possíveis de n, obtemos

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} \qquad n = 1, 2, 3, 4, 5, \ldots \tag{6-81}$$

Concluímos então que apenas certos valores da energia total E são possíveis. A energia total de uma partícula em uma caixa é *quantizada.*

O tratamento quantitativo do poço quadrado finito, discutido na seção anterior e desenvolvido no Apêndice G, é essencialmente o mesmo que fizemos aqui. Mas a penetração da autofunção nas regiões fora do poço, que varia com a energia do autovalor associado, leva a equações transcendentais para k mais complicadas, que devem ser resolvidas gráfica ou numericamente.

A figura 6-30 ilustra o poço de potencial quadrado infinito e alguns de seus primeiros autovalores, especificados por (6-81). Evidentemente, neste caso, todos os autovalores são separados discretamente, já que a partícula está ligada, para qualquer autovalor finito. Observe que o arranjo formado pelos três primeiros autovalores do poço quadrado infinito é bastante seme-

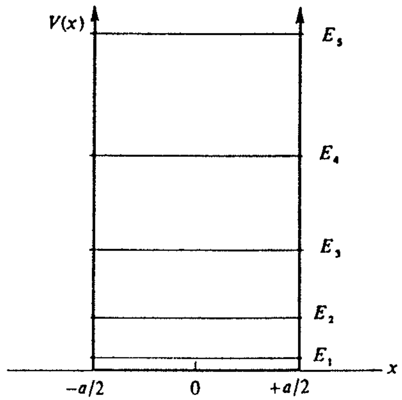


FIGURA 6-30. Alguns dos primeiros autovalores de um poço de potencial quadrado infinito.

lhante ao formado pelos três autovalores ligados do poço de potencial quadrado finito mostrado na figura 6-25. Sob esse ponto de vista, os resultados do poço quadrado infinito dão uma aproximação para os resultados do poço quadrado finito. No entanto, em detalhes, cada função energia potencial $V(x)$ tem seu próprio conjunto característico de autovalores dos estados ligados E_n.

A energia do primeiro autovalor nos interessa particularmente. Para o poço quadrado infinito, ela é

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \tag{6-82}$$

Esta é a chamada *energia de ponto zero**. É a menor energia total possível que a partícula pode ter, se ela estiver limitada pelo poço de potencial quadrado infinito à região $-a/2 \leqslant x \leqslant +a/2$. *A partícula não pode ter energia total nula.* O fenômeno é basicamente um resultado do princípio da incerteza. Para verificar isto, consideremos o fato de que se a partícula está limitada pelo potencial então sabemos sua coordenada x com uma incerteza de $\Delta x \simeq a$. Conseqüentemente, a incerteza em seu momento no eixo x deve ser pelo menos $\Delta p \simeq \hbar/2\Delta x \simeq \hbar/2a$. O princípio da incerteza não pode permitir que a partícula esteja ligada pelo potencial com energia total zero, pois isto significaria que a incerteza no momento seria zero. Para o caso particular do autovalor E_1, o módulo do momento é $p_1 \simeq \sqrt{2mE_1} = \pi\hbar/a$. Como a partícula está em um estado de movimento descrito por uma autofunção de onda estacionária, ela pode estar se movendo em qualquer sentido, e o valor real do momento tem uma incerteza de aproximadamente $\Delta p \simeq 2p_1 \simeq 2\pi\hbar/a$. O produto das incertezas $\Delta x \Delta p \simeq a\ 2\pi\hbar/a \simeq 2\pi\hbar$ está, *grosso modo*, de acordo com o limite inferior $\hbar/2$ dado pelo princípio da incerteza. (Faça uma comparação com o cálculo preciso do exemplo 5-10.)

Concluímos que deve haver uma energia de ponto zero, devido à existência de um *estado mínimo de movimento*. Isto contrasta extremamente com a idéia, da física clássica, que todo movimento cessa quando um sistema tem sua energia mínima, à temperatura do zero absoluto. O fato de a energia do estado fundamental ser não nula é responsável por vários fenômenos quânticos interessantes, observados no comportamento da matéria a temperaturas muito baixas. Um exemplo notável é o fato de que o hélio não se solidifica mesmo nas temperaturas mais baixas que podemos atingir (~0,001°K), a menos que seja aplicada uma pressão muito alta.

Algumas das primeiras autofunções do poço de potencial quadrado infinito são mostradas na figura 6-31. Observe que o número de meios comprimentos de onda de cada autofunção é igual a seu número quântico n, e que portanto o número de nós é $n + 1$. Comparando estas autofunções com as autofunções correspondentes do poço quadrado finito, mostradas na figura 6-26, o estudante pode novamente verificar como os resultados obtidos para o potencial simples podem ser usados para aproximar os de um potencial mais complicado (de forma mais precisa para as autofunções de menor valor de n).

Os estudantes que estão familiarizados com instrumentos musicais de corda devem observar que as autofunções para uma partícula estritamente confinada entre dois pontos nos extremos da caixa se assemelham às funções que descrevem as formas possíveis tomadas por uma corda vibrante fixa em seus extremos. A razão disso é que os dois sistemas obedecem a equações diferenciais independentes do tempo de formas análogas, e que eles satisfazem condições análogas

* O termo fica mais compreensível em conexão com o oscilador harmônico simples, onde, aliás, é mais usado. Ver pp. 285, 286. (N. do T.)

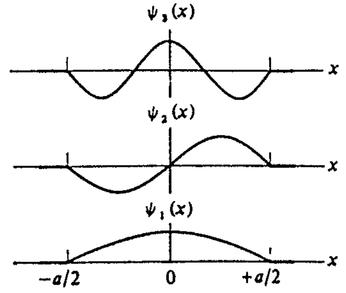


FIGURA 6-31. Algumas das primeiras autofunções de um poço de potencial quadrado infinito.

nos dois pontos. Aqui está ainda um outro exemplo da relação entre a mecânica quântica e o movimento ondulatório clássico. Os estudantes com inclinação musical devem observar também que as freqüências $\nu_n = E_n/h$, do fator dependente do tempo das funções de onda para a partícula confinada satisfazem à relação $\nu_n \propto n^2$ (já que $E_n = \pi^2\hbar^2 n^2/2ma^2$), enquanto que as freqüências da corda vibrante satisfazem à "progressão harmônica" $\nu_n \propto n$. Essa diferença surge porque os dois sistemas obedecem a equações diferenciais dependentes do tempo que não são absolutamente análogas.

EXEMPLO 6-5

Obtenha a lei da quantização da energia para o poço de potencial quadrado infinito (6-81), diretamente a partir da relação de de Broglie $p = h/\lambda$, ajustando um número inteiro de meios comprimentos de onda de de Broglie, $\lambda/2$, à largura a do poço.

É claro, da figura 6-31, que as autofunções do poço quadrado infinito satisfazem à seguinte relação entre os comprimentos de onda de de Broglie e o comprimento do poço

$$n\frac{\lambda}{2} = a \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Isto é, dentro do poço cabe exatamente um número inteiro de meios comprimentos de onda. Isto significa

$$\lambda = \frac{2a}{n} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Assim, segundo de Broglie, os valores correspondentes do momento da partícula são

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{hn}{2a} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Como a energia potencial da partícula é zero dentro do poço, sua energia total é igual à sua energia cinética. Assim

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{2m4a^2} = \frac{\pi^2\hbar^2 n^2}{2ma^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

de acordo com (6-81). Esse cálculo trivial só pode ser utilizado para o caso mais simples de uma partícula ligada – o caso de um poço de potencial quadrado infinito. Ele não pode ser aplicado para obter os autovalores ou autofunções de um potencial mais complicado, como um poço quadrado finito. (Veja também a discussão, relacionada a (4-25), da aplicação da regra de quantização de Wilson-Sommerfeld ao poço quadrado infinito.) ▲

EXEMPLO 6-6

Antes da descoberta do nêutron, pensava-se que um núcleo de número atômico Z e peso atômico A fosse composto por A prótons e $(A - Z)$ elétrons, mas havia sérios problemas relacionados ao valor da energia de ponto zero para uma partícula tão leve quanto um elétron confinado a uma região tão pequena quanto um núcleo. Faça uma estimativa da energia do estado fundamental E.

Fazendo a massa do elétron m igual a 10^{-30} kg e a largura do poço igual a 10^{-14} m (uma dimensão nuclear típica), de (6-82) obtemos

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \simeq \frac{10 \times 10^{-68}\ \mathrm{J^2\text{-}s^2}}{2 \times 10^{-30}\,\mathrm{kg} \times 10^{-28}\,\mathrm{m^2}} \simeq \frac{10^{-9}}{2}\ \mathrm{J}$$

$$\simeq \frac{10^{-9}\ \mathrm{J}}{2} \times \frac{1\ \mathrm{eV}}{1{,}6 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}} \sim 10^{9}\ \mathrm{eV}$$

$$= 10^3\ \mathrm{MeV}$$

Para estimar a energia do estado fundamental, temos certamente razão em considerar o elétron como se ele estivesse confinado a um poço quadrado infinito. Também temos razão ao ignorar o caráter tridimensional do sistema real. Mas não estaríamos certos ao considerar como correto o valor de E obtido acima, porque ele é extremamente grande comparado à energia de repouso do elétron $m_0c^2 \simeq 0{,}5$ MeV. Uma expressão análoga a (6-82) válida relativisticamente deve ser utilizada neste problema particular.

A fórmula exigida pode ser obtida por meio da técnica usada no exemplo 6-5. Ambas as equações $\lambda = 2a/n$ e $p = h/\lambda$ se conservam válidas no caso relativístico extremo. Assim, se substituirmos $E = p^2/2m$ por $E = cp$ (a relação energia-momento $E^2 = c^2p^2 + m_0c^4$ no limite $E \gg m_0c^2$), obtemos imediatamente, para $n = 1$,

$$E = cp = \frac{ch}{\lambda} = \frac{chn}{2a} = \frac{\pi c\hbar}{a} \simeq \frac{3 \times 3 \times 10^8\ \mathrm{m/s} \times 10^{-34}\ \mathrm{J\text{-}s}}{10^{-14}\ \mathrm{m}}$$

$$\times \frac{1\ \mathrm{eV}}{1{,}6 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}} \sim 10^8\ \mathrm{eV} = 10^2\ \mathrm{MeV}$$

Um elétron *poderia* estar confinado no interior de um núcleo com este valor para a energia de ponto zero, se o valor da profundidade do potencial fosse maior do que este valor da energia de ponto zero. Há um potencial atuando sobre o elétron, devido à atração coulombiana da carga positiva do núcleo, mas o valor do potencial não é suficientemente grande. Podemos estimar este valor fazendo $r = 10^{-14}$ m, e $Q_1 = Ae$, $Q_2 = -e$, onde e é o valor do módulo da carga do elétron, na fórmula do potencial coulombiano. Obtemos, para um valor típico de $A = 100$

$$\frac{Q_1Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} \simeq -\frac{10^2 \times (1{,}6 \times 10^{-19}\ \mathrm{C})^2}{10^{-10}\ \mathrm{C^2/N\text{-}m^2} \times 10^{-14}\ \mathrm{m}} \times \frac{1\ \mathrm{eV}}{1{,}6 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}}$$

$$\sim -10^7\ \mathrm{eV} = -10\ \mathrm{MeV}$$

Este valor é dez vezes menor do que a energia de ligação exigida. Assim um elétron não poderia estar confinado no interior de um núcleo, devido ao valor da energia de ponto zero exigido pelo princípio da incerteza.

Em 1932, Chadwick, motivado por uma sugestão de Rutherford, descobriu o nêutron. Sabemos agora que um núcleo é composto de Z prótons e $(A - Z)$ nêutrons. Devido ao fato de serem os nêutrons partículas pesadas, como os prótons, sua energia de ponto zero em um núcleo é relativamente baixa, de forma que eles podem estar confinados sem dificuldade. Sem dúvida, veremos no Capítulo 15 que algumas das propriedades mais importantes dos núcleos podem ser explicadas em termos dos estados quânticos de nêutrons e prótons se movendo em um poço de potencial quadrado (finito). ▲

A figura 6-31 torna bem clara a diferença essencial entre os dois tipos de autofunções do

tipo onda estacionária especificadas por (6-79) e (6-80). As autofunções do primeiro tipo, $\psi_1(x)$, $\psi_3(x)$, $\psi_5(x)$, . . ., são *funções pares* de x; isto é,

$$\psi(-x) = +\psi(x) \qquad (6\text{-}83)$$

Na mecânica quântica, diz-se que estas funções têm *paridade positiva*. As autofunções do segundo tipo, $\psi_2(x)$, $\psi_4(x)$, $\psi_6(x)$, . . ., são *funções ímpares* de x; isto é

$$\psi(-x) = -\psi(x) \qquad (6\text{-}84)$$

e são ditas de *paridade negativa*.

As autofunções têm *paridade definida*, ou positiva ou negativa, porque escolhemos a origem do eixo x de forma tal que o poço de potencial quadrado *simétrico* $V(x)$ é uma função *par* de x. Observe que se redefinimos a origem do eixo x da figura 6-31 como sendo, digamos, o ponto $x = -a/2$, as autofunções não terão mais paridade definida.

Estes resultados são obtidos para o poço de potencial quadrado, e para qualquer outro potencial simétrico, já que grandezas mensuráveis que descrevem o movimento de uma partícula em estados *ligados* de tais potenciais também devem ser simétricas em torno do ponto de simetria do potencial. Se a origem do eixo x for escolhida como sendo o ponto de simetria, então a função que descreve uma grandeza mensurável deve ser uma função par. Como um exemplo, isto é verdade para a densidade de probabilidade $P(x,t)$, tanto para autofunções de paridade positiva quanto negativa, já que

$$P(-x,t) = \psi^*(-x)\psi(-x) = [\pm\psi^*(x)][\pm\psi(x)] = \psi^*(x)\psi(x) = P(x,t) \qquad (6\text{-}85)$$

Isto não é verdade para a própria autofunção no caso de uma autofunção de paridade negativa; uma tal autofunção é uma função ímpar de x, mas isto não é uma contradição porque a função de onda em si não é mensurável. As autofunções para os estados *não ligados* de potenciais que sejam funções pares de x não têm necessariamente paridades definidas já que elas não descrevem necessariamente movimentos simétricos da partícula.

Em uma dimensão, o fato de que as autofunções de onda estacionárias tenham paridades definidas, se $V(-x) = V(x)$, é de grande importância porque simplifica certos cálculos. Em três dimensões, a propriedade tem um significado mais profundo, que será visto inicialmente no Capítulo 8, ligado à emissão de radiação por um átomo que faz uma transição de um estado excitado para o estado fundamental.

As funções densidade de probabilidade, correspondentes a algumas das primeiras autofunções do poço quadrado infinito, estão desenhadas na figura 6-32. Também está ilustrada na figura a densidade de probabilidade que seria prevista pela mecânica clássica para uma partícula ligada oscilando entre $-a/2$ e $+a/2$. Como a partícula clássica gastaria um mesmo tempo em cada elemento do eixo x nesta região, ela teria exatamente a mesma probabilidade de ser encontrada nesses elementos. A densidade de probabilidade quântica oscila mais e mais quando n cresce. No limite em que n tende a infinito, isto é, para autovalores de energias muito altas, as oscilações são tão comprimidas que nenhuma experiência poderia possivelmente ter resolução para observar outra coisa além do comportamento médio da densidade de probabilidade prevista pela mecânica quântica. Além disso, a diferença *fracional* entre os autovalores tende a zero quando n tende a infinito, de forma que nesse limite o fato de os autovalores serem discretos não pode ser percebido. Assim verificamos que as previsões da mecânica quântica se aproximam

das previsões da mecânica clássica no limite de números quânticos grandes, ou de altas energias. Isto é o que seria esperado do princípio da correspondência da antiga teoria quântica.

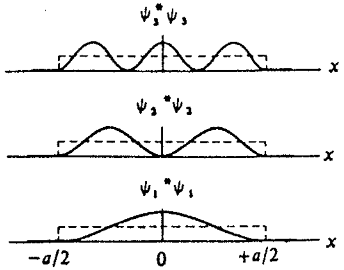


FIGURA 6-32. Algumas das primeiras funções densidade de probabilidade para um poço de potencial quadrado infinito. As curvas tracejadas são as previsões da mecânica clássica.

6-9 O POTENCIAL DO OSCILADOR HARMÔNICO SIMPLES

Discutimos vários potenciais que são funções descontínuas da posição, com valores constantes em regiões adjacentes. Agora nos voltamos para os casos mais realísticos de potenciais que são funções contínuas da posição. Mas apenas um número limitado de tais casos admite a obtenção de soluções da equação de Schroedinger por meio de técnicas analíticas. Mas felizmente estes potenciais incluem alguns dos casos mais importantes, como o potencial coulombiano, $V(x) \propto r^{-1}$, discutido no próximo capítulo, e o potencial do oscilador harmônico simples, $V(x) \propto x^2$, discutido nesta seção. (Com relação a isto, devemos lembrar ao estudante que sempre podemos obter soluções das equações de Schroedinger para potenciais de *qualquer* forma por meio das técnicas numéricas desenvolvidas no Apêndice F.)

O oscilador harmônico simples é de tremenda importância na física, e em todos os campos baseados na física, porque ele é o protótipo de qualquer sistema que envolva oscilações. Por exemplo, é usado no estudo de vibrações de átomos em moléculas diatômicas, propriedades térmicas e acústicas de sólidos que surgem das vibrações atômicas, propriedades magnéticas de sólidos que envolvem vibrações na orientação dos núcleos, e a eletrodinâmica de sistemas quânticos nos quais as ondas eletromagnéticas estão vibrando. De forma genérica, o oscilador harmônico pode ser utilizado para descrever quase todos os sistemas nos quais um ente está executando *pequenas vibrações* em torno de um ponto de equilíbrio estável.

Em uma posição de equilíbrio estável, a função potencial $V(x)$ deve ter um mínimo. Como qualquer função potencial realística é contínua, a função na região próxima a seu mínimo pode ser quase sempre bem aproximada por uma parábola, como está ilustrado na figura 6-33. Mas para *pequenas* vibrações, a única coisa que interessa é como $V(x)$ se comporta nas proximidades de seu mínimo. Se escolhemos as origens do eixo x e do eixo da energia como estando sobre o mínimo, podemos escrever a equação desta função parabólica como

$$V(x) = \frac{C}{2}x^2 \qquad (6\text{-}86)$$

onde C é uma constante. Um potencial desse tipo está ilustrado na figura 6-34. Uma partícula se movendo sob sua influência sofre uma força restauradora linear (ou lei de Hooke) $F(x) = -dV(x)/dx = -Cx$. com C sendo a constante da força.

A *mecânica clássica* prevê que uma partícula sob influência da força restauradora linear

exercida pelo potencial de (6-86), deslocada de uma distância x_0 da sua posição de equilíbrio e então solta, vai oscilar em movimento harmônico simples em torno de sua posição de equilíbrio com freqüência

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{C}{m}} \qquad (6\text{-}87)$$

onde m é sua massa. Segundo esta teoria, a energia total E da partícula é proporcional a x_0^2, e pode ter *qualquer* valor, já que x_0 é arbitrário.

A *mecânica quântica* prevê que a energia total E pode tomar *apenas* um conjunto discreto de valores, porque a partícula está limitada pelo potencial a uma região de extensão finita. Mesmo na primitiva teoria quântica isto era conhecido. O estudante deve se lembrar que o postulado de Planck prevê que a energia de uma partícula executando oscilações harmônicas simples pode tomar apenas um dos valores

$$E_n = nh\nu \qquad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \qquad (6\text{-}88)$$

Quais são os valores possíveis da energia, previstos pela mecânica quântica de Schroedinger, para este potencial importante? Para sabê-lo, devemos resolver a equação de Schroedinger indepen-

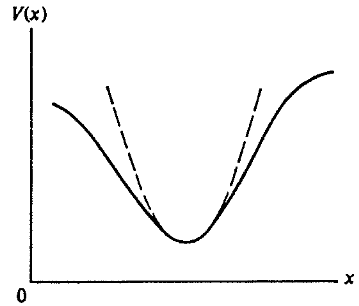


FIGURA 6-33. Ilustração do fato de que qualquer potencial contínuo com um mínimo (curva sólida) pode ser aproximado, nas vizinhanças do mínimo, bastante bem por um potencial parabólico (curva tracejada).

dente do tempo para o oscilador harmônico simples.

A matemática utilizada na solução analítica da equação não é difícil de acompanhar, e é bastante interessante; mas como a solução é muito longa, foi colocada no Apêndice H. Em vez de verificar por substituição uma autofunção e um autovalor típicos obtidos na solução, nos concentraremos aqui em descrever os resultados da solução e em discutir seu significado físico.

Obtém-se que os autovalores para o potencial do oscilador harmônico simples são dados pela fórmula

$$E_n = (n + 1/2)h\nu \qquad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \qquad (6\text{-}89)$$

onde ν é a freqüência de oscilação clássica da partícula no potencial. Todos os autovalores são discretos, já que a partícula está ligada em qualquer um deles. O potencial, e os autovalores, são mostrados na figura 6-35.

Se comparamos os resultados de Schroedinger com o postulado de Planck, vemos que na

mecânica quântica todos os autovalores são deslocados para cima de $h\nu/2$. Em conseqüência, a energia total possível mínima para uma partícula ligada no potencial é $E_0 = h\nu/2$. Esta é a energia de ponto zero, cuja existência é exigida pelo princípio da incerteza. Portanto, a quantização da energia, postulada por Planck, do oscilador harmônico simples estava na verdade com um erro, de uma constante aditiva, $h\nu/2$, a menos. Esta constante se cancela na maioria das apli-

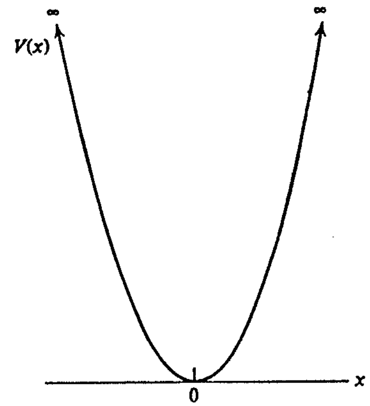


FIGURA 6-34. O potencial do oscilador harmônico simples.

cações do postulado de Planck, porque elas envolvem apenas diferenças entre dois valores de energia. Como um exemplo, considere a radiação eletromagnética emitida por uma distribuição de carga de uma molécula diatômica que vibra e cuja separação interatômica está variando no tempo harmonicamente. Como as freqüências dos fótons emitidos dependem apenas da diferença entre as energias possíveis da molécula, a constante aditiva não tem efeito sobre as *freqüências* dos fótons.

No entanto, há grandezas observáveis que mostram que o postulado de Planck está errado, pois não faz a energia de ponto zero não nula. O exemplo mais importante também está relacionado com a emissão de radiação por uma molécula ou átomo vibrando. Quando estudarmos esse assunto, em um capítulo posterior, veremos que a *taxa de emissão* dos fótons não estaria de acordo com as experiências, a menos que os osciladores harmônicos simples tenham energia mínima não nula. De fato, veremos que a única razão para a molécula emitir *alguma* radiação é que suas vibrações foram estimuladas por um campo eletromagnético circundante cujas intensidades estão executando oscilações harmônicas simples, devido à energia de ponto zero do campo ser não nula.

Além de fornecer os autovalores totalmente corretos, a mecânica quântica fornece as autofunções para o oscilador harmônico simples. As autofunções ψ_n, correspondentes a alguns dos primeiros autovalores E_n, estão listadas na tabela 6-1, e desenhadas na figura 6-26. As autofunções estão expressas em termos da variável adimensional $u = [(Cm)^{1/4}/\hbar^{1/2}]x$, que difere de x apenas por uma constante de proporcionalidade que depende das propriedades do oscilador. Para todos os valores de x, a autofunção é dada pelo produto de uma exponencial, cujo expoente é proporcional a $-x^2$, por um polinômio simples de ordem x^n. O polinômio é responsável pelo comportamento oscilatório de ψ_n na região classicamente permitida, na qual $E_n < V(x)$. O número de oscilações cresce quando n cresce, porque há n valores de x para os quais um polinômio de ordem x^n tem valor zero. Estes valores de x são as posições dos nós de ψ_n. As regiões classicamente proibidas estão entre as marcas verticais mostradas na figura 6-36. Es-

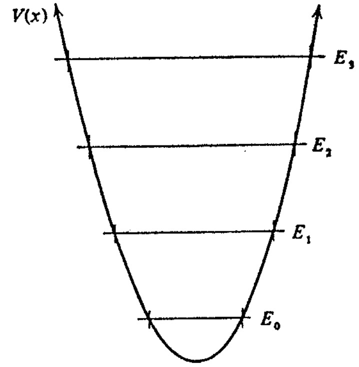


FIGURA 6-35. Alguns dos primeiros autovalores do potencial do oscilador harmônico simples. Observe que as regiões classicamente permitidas (entre as interseções de $V(x)$ e E_n) se expandem à medida que os valores de E_n crescem.

tas regiões se tornam mais largas à medida que n cresce, devido à forma do potencial do oscilador harmônico simples, $V(x)$, como pode ser visto pela inspeção da figura 6-35, que também indica as regiões classicamente permitidas para cada E_n. Fora dessas regiões, as autofunções diminuem bastante rapidamente, porque seu comportamento é dominado pela exponencial decrescente. Como o potencial satisfaz à relação $V(-x) = V(x)$, esperamos que as autofunções tenham paridades definidas. Uma inspeção da tabela 6-1 mostra que isto é verdade, e que a paridade é positiva para n par e negativa para n ímpar. Assim a autofunção para a energia mínima é de paridade positiva, como no caso de um poço de potencial quadrado. As constantes multiplicativas A_n determinam as amplitudes das autofunções. Se necessário, pode-se usar o processo de normalização para fixar seus valores, como no exemplo 5-7, mas em geral isto não é necessário.

TABELA 6-1. Algumas Autofunções $\psi(u)$ para o Potencial do Oscilador Harmônico Simples, onde u Está Relacionado à Coordenada x pela Equação $u = [(Cm)^{1/4}/\hbar^{1/2}]x$.

Número Quântico	Autofunções
0	$\psi_0 = A_0 e^{-u^2/2}$
1	$\psi_1 = A_1 u e^{-u^2/2}$
2	$\psi_2 = A_2(1 - 2u^2)e^{-u^2/2}$
3	$\psi_3 = A_3(3u - 2u^3)e^{-u^2/2}$
4	$\psi_4 = A_4(3 - 12u^2 + 4u^4)e^{-u^2/2}$
5	$\psi_5 = A_5(15u - 20u^3 + 4u^5)e^{-u^2/2}$

Como acontece com as autofunções de qualquer sistema, as do oscilador harmônico simples contêm uma grande quantidade de informações a respeito do comportamento do sistema. Algumas dessas informações foram extraídas no Capítulo 5. Por exemplo, as figuras 5-3 e 5-18 davam representações precisas das funções densidade de probabilidade para os estados quânti-

cos $n = 1$ e $n = 13$ do oscilador. No Capítulo 8 veremos como as autofunções podem ser utilizadas para calcular a taxa de emissão de radiação por um oscilador harmônico simples carregado, e obter a regra de seleção $n_i - n_f = \pm 1$, que teve que ser introduzida na antiga teoria quântica por meio de argumentos baseados no princípio, bastante duvidoso, da correspondência.

EXEMPLO 6-7

Devido ao fato de terem as autofunções do oscilador harmônico simples, para n pequeno, formas matemáticas bem simples, não é muito difícil verificar por substituição direta que elas satisfazem à equação de Schroedinger independente do tempo, para o potencial de (6-86), e para os autovalores de (6-89). Faça esta verificação para $n = 1$. (Para $n = 0$, a função de onda foi verificada, por substituição direta na equação de Schroedinger, no exemplo 5-3.)

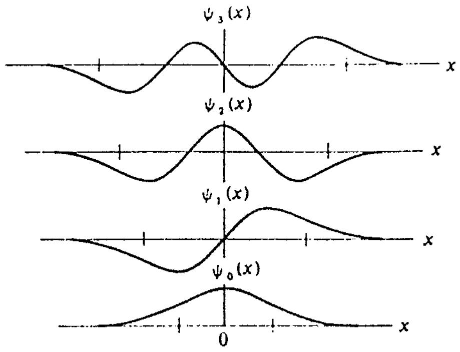


FIGURA 6-36. Algumas das primeiras autofunções do potencial do oscilador harmônico simples. As marcas verticais sobre o eixo x indicam os limites clássicos do movimento, mostrados na figura 6-35.

A equação de Schroedinger independente do tempo é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{C}{2}x^2\psi = E\psi$$

Para verificar que o autovalor

$$E_1 = \frac{3}{2}h\nu = \frac{3}{2}\frac{h}{2\pi}\left(\frac{C}{m}\right)^{1/2} = \frac{3}{2}\hbar\left(\frac{C}{m}\right)^{1/2}$$

e a autofunção

$$\psi_1 = A_1 u e^{-u^2/2} \qquad \text{onde} \qquad u = \frac{(Cm)^{1/4}}{\hbar^{1/2}}x$$

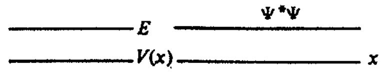
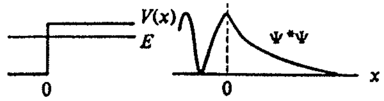
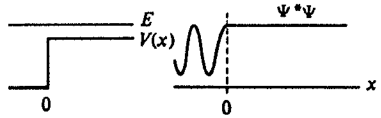
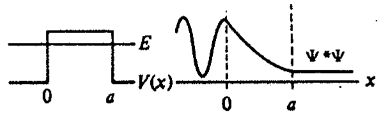
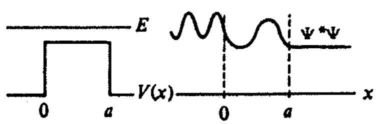
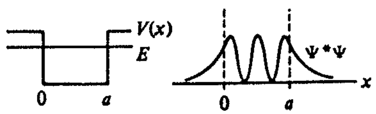
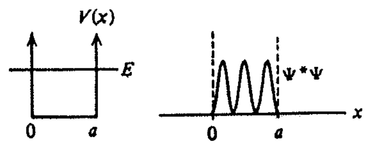
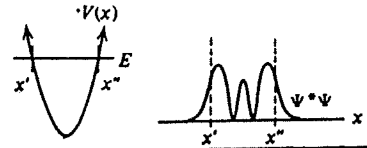
satisfazem à equação, calculemos as derivadas

$$\frac{d\psi_1}{dx} = \frac{du}{dx}\frac{d\psi}{du} = \frac{(Cm)^{1/4}}{\hbar^{1/2}}\left[A_1 e^{-u^2/2} + A_1 u(-u)e^{-u^2/2}\right]$$

$$= \frac{(Cm)^{1/4}}{\hbar^{1/2}}A_1 e^{-u^2/2}[1 - u^2]$$

e

TABELA 6-2. Um Resumo dos Sistemas Estudados no Capítulo 6.

Nome do Sistema	Exemplo Físico	Energias Total e Potencial / Densidade de Probabilidade	Característica Significativa
Potencial nulo	Próton em um feixe de um cíclotron		Resultados usados para outros sistemas
Potencial degrau (energia abaixo do topo)	Elétron de condução próximo à superfície do metal		Penetração na região proibida
Potencial degrau (energia acima do topo)	Nêutron tentando escapar de um núcleo		Reflexão parcial na descontinuidade do potencial
Barreira de potencial (energia abaixo do topo)	Partícula α tentando escapar de barreira coulombiana		Efeito túnel
Barreira de potencial (energia acima do topo)	Espalhamento de elétrons por átomos negativamente ionizados		Nenhuma reflexão em certas energias
Poço de potencial quadrado finito	Nêutron num estado ligado no núcleo		Quantização da energia
Poço de potencial quadrado infinito	Molécula estritamente confinada a uma caixa		Aproximação para um poço de potencial finito
Potencial do oscilador harmônico simples	Átomo de uma molécula diatômica vibrando		Energia de ponto zero

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2}=\frac{du}{dx}\frac{d}{du}\frac{d\psi_1}{dx}=\frac{(Cm)^{1/4}}{\hbar^{1/2}}\left\{\frac{d}{du}\frac{(Cm)^{1/4}}{\hbar^{1/2}}A_1e^{-u^2/2}[1-u^2]\right\}$$

$$=\frac{(Cm)^{1/2}}{\hbar}A_1\left\{-ue^{-u^2/2}[1-u^2]+e^{-u^2/2}[-2u]\right\}$$

$$=\frac{(Cm)^{1/2}}{\hbar}A_1ue^{-u^2/2}\left\{u^2-3\right\}$$

$$=\frac{(Cm)^{1/2}}{\hbar}\left\{u^2-3\right\}\psi_1=\frac{(Cm)^{1/2}}{\hbar}\left\{\frac{(Cm)^{1/2}}{\hbar}x^2-3\right\}\psi_1$$

Substituindo $d^2\psi_1/dx^2$ e E_1 na equação que supomos que eles satisfaçam, obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{(Cm)^{1/2}}{\hbar}\left\{\frac{(Cm)^{1/2}}{\hbar}x^2-3\right\}\psi_1+\frac{C}{2}x^2\psi_1=\frac{3\hbar}{2}\left(\frac{C}{m}\right)^{1/2}\psi_1$$

Como podemos ver que a relação é satisfeita, a verificação está completa. ▲

6-10 RESUMO

Na tabela 6-2, resumimos algumas das propriedades dos sistemas estudados nesse capítulo. Esta tabela dá um nome abreviado para cada sistema idealizado, e um exemplo de um sistema físico cujas energias total e potencial podem ser aproximadas pela idealização. Também faz esquemas das formas das energias total e potencial, e as funções densidade de probabilidade correspondentes, para cada sistema. Se a partícula não está ligada, ela incide da esquerda. Escolhemos uma característica significativa de cada sistema da tabela, mas há muitas outras características significativas por nós discutidas que não estão apresentadas. Na verdade, neste capítulo obtivemos a maioria das previsões importantes da mecânica quântica para sistemas que envolvem uma partícula se movendo em um potencial unidimensional. Nos próximos capítulos, obteremos as previsões da teoria para sistemas que envolvem três dimensões e muitas partículas.

QUESTÕES

1. Podem existir soluções com $E < 0$ para a equação de Schroedinger independente do tempo para o potencial nulo?

2. Por que na mecânica clássica não é nunca possível ter-se $E < V(x)$? Por que isto é possível na mecânica quântica, desde que haja alguma região na qual $E > V(x)$?

3. Explique por que a solução geral de uma equação de Schroedinger independente do tempo unidimensional contém duas funções diferentes, enquanto que a solução geral da equação de Schroedinger correspondente contém muitas funções diferentes.

4. Considere uma partícula em um feixe longo com momento conhecido de forma bem precisa. Uma função de onda na forma de um grupo nos fornece uma descrição mais ou menos realística da partícula do que uma função de onda exponencial complexa simples como (6-9)?

5. Sob que circunstâncias uma função potencial descontínua é uma aproximação razoável para um sistema real?

6. Se uma função potencial tiver uma descontinuidade em um certo ponto, suas autofunções vão ter descontinuidades neste ponto? Se não, por quê?

7. Se combinarmos duas ondas se propagando em sentidos opostos com a mesma amplitude, obtemos uma onda estacionária. Que tipo de onda obtemos se as amplitudes não forem iguais?

8. O que é exatamente um fluxo de probabilidade, e por que ele é útil?

9. Como pode ocorrer que um fluxo de probabilidade se divida em uma descontinuidade do potencial, embora a partícula associada não esteja dividida?

10. Há uma analogia entre a divisão do fluxo de probabilidade que caracteriza o comportamento de uma partícula não ligada em um sistema unidimensional, e as trajetórias alternativas de uma partícula não ligada se movendo em duas dimensões através de um aparelho de difração? Por quê?

11. O que significa exatamente afirmar que o coeficiente de reflexão é um para uma partícula incidindo sobre um potencial degrau com energia total menor do que a altura do degrau? O que significa exatamente afirmar que o coeficiente de reflexão é menor do que um se a energia total for maior do que a altura do degrau? O coeficiente de reflexão pode alguma vez ser maior do que um?

12. Já que uma exponencial real é uma função não oscilatória, por que uma exponencial complexa é uma função oscilatória?

13. O que você imagina que seja a causa das oscilações rápidas na função de onda do grupo de onda da figura 6-8 quando ela se reflete no degrau de potencial?

14. Qual a falácia existente na afirmação: "Como não podemos detectar a penetração de uma barreira por uma partícula, não tem sentido afirmarmos que o processo ocorre na realidade"?

15. Uma partícula incide sobre uma barreira de potencial, com energia total menor do que a altura da barreira, e é refletida. A reflexão envolve apenas a primeira descontinuidade de potencial? Se a outra descontinuidade fosse retirada, de forma que a barreira se transformasse em um degrau, o coeficiente de reflexão mudaria?

16. No sol, dois núcleos de massas pequenas em movimento térmico violento podem colidir penetrando a barreira coulombiana que os separa. A massa do único núcleo formado é menor do que a soma das massas dos dois núcleos, de forma que há liberação de energia. Este *processo de fusão* é responsável pela emissão de calor pelo sol. Quais seriam as conseqüências para a vida sobre a Terra se isto não pudesse ocorrer, por serem as barreiras impenetráveis?

17. Existe alguma conseqüência *mensurável* da penetração em uma região classicamente proibida que seja de comprimento infinito? Considere uma partícula ligada em um poço de potencial quadrado finito.

18. Mostre com argumentos qualitativos que um poço de potencial quadrado finito unidimensional sempre tem um autovalor ligado, não importando quão rasa seja a região de ligação. Como seria a autofunção se a região de ligação fosse muito rasa?

19. Por que os poços quadrados finitos têm apenas um número finito de autovalores ligados? Quais são as características dos autovalores não ligados?

20. Como seria uma autofunção de onda estacionária para um autovalor não ligado de um poço de potencial quadrado finito?

21. Por que as autofunções e os autovalores mais baixos de um poço quadrado infinito nos dão a melhor aproximação para os autovalores e autofunções correspondentes de um poço quadrado finito?

22. No estado $n = 3$, a função densidade de probabilidade para uma partícula em uma caixa é zero em duas posições entre as paredes da caixa. Como é que a partícula pode então cruzar estes pontos?

23. Explique em termos mais simples possíveis a relação entre a energia de ponto zero e o princípio da incerteza.

24. Você esperaria que a energia de ponto zero tenha muito efeito sobre a capacidade calorífica da matéria a temperaturas muito baixas? Justifique sua resposta.

25. Se as autofunções de um potencial tem paridades definidas, a de menor energia tem sempre paridade positiva. Explique por quê.

26. Existem na mecânica clássica analogias para o conceito de paridade da mecânica quântica?

27. Existem estados não ligados para um potencial de oscilador harmônico simples? Quantos estados ligados existem? Quão realístico é esse potencial?

28. Explique todos os aspectos do comportamento das densidades de probabilidade da tabela 6-2; em particular, explique a densidade de probabilidade para a barreira de potencial com energia acima do topo.

29. Quais são as outras características significativas dos sistemas da tabela 6-2?

30. Considerando separadamente cada um dos sistemas tratados neste capítulo, diga quais de suas propriedades estão de acordo, ou em desacordo, com a mecânica clássica no limite microscópico. Quais estão de acordo e em desacordo com o movimento ondulatório clássico nesse limite. Faça as mesmas classificações para as propriedades dos sistemas no limite macroscópico.

PROBLEMAS

1. Mostre que a autofunção do potencial degrau, para $E < V_0$, pode ser convertida da forma de soma de duas ondas se propagando, como em (6-24), para uma onda estacionária, como em (6-29).

2. Repita o cálculo do potencial degrau da seção 6-4, considerando agora a partícula inicialmente na região $x > 0$, onde $V(x) = V_0$, e se movendo no sentido de x decrescente em direção ao ponto onde $x = 0$, onde o potencial cai a seu valor $V(x) = 0$ na região $x < 0$. Mostre que os coeficientes de reflexão e transmissão são os mesmos que foram obtidos na seção 6-4.

3. Prove (6-43), que diz que a soma dos coeficientes de transmissão e reflexão é igual a um, para o caso de um degrau de potencial, com $E > V_0$.

4. Prove (6-44), que expressa os coeficientes de transmissão e reflexão em termos da razão E/V_0.

5. Considere uma partícula penetrando em uma barreira de potencial retangular. Escreva as soluções gerais apresentadas na seção 6-5, que dão a forma de ψ nas diferentes regiões do potencial. (a) Encontre então quatro relações entre as cinco constantes arbitrárias ajustando ψ e $d\psi/dx$ nos limites entre essas regiões. (b) Use estas relações para calcular o coeficiente de transmissão T, verificando assim (6-49). (Sugestão: Elimine primeiramente F e G, fazendo com que todas as relações sejam entre A, B e C. Elimine então B.)

6. Mostre que a expressão (6-49), para o coeficiente de transmissão na penetração de uma barreira de potencial retangular, se reduz à forma citada em (6-50) se os expoentes forem muito grandes.

7. Considere uma partícula passando sobre uma barreira de potencial retangular. Escreva as soluções gerais, apresentadas na seção 6-5, que dão a forma de ψ nas diferentes regiões do potencial. (a) Encontre então quatro relações entre as cinco constantes arbitrárias ajustando ψ e $d\psi/dx$ nos limites entre essas regiões. (b) Use estas relações para calcular o coeficiente de transmissão T, verificando assim (6-51). (Sugestão: Observe que as quatro relações se tornam exatamente as mesmas que foram encontradas na primeira parte do problema 5, se k_{II} for substituído por ik_{III}. Faça esta substituição em (6-49) para obter diretamente (6-51).)

8. (a) Calcule o coeficiente de transmissão para um elétron de energia total 2 eV incidente sobre uma barreira de potencial retangular de altura 4 eV e largura 10^{-10} m, usando (6-49) e então usando (6-50). (b) Repita o cálculo para uma barreira com largura de 10^{-9} m.

9. Um próton e um dêuteron (uma partícula com a mesma carga que o próton, mas com a massa duas vezes maior) tentam penetrar em uma barreira de potencial retangular de altura 10 MeV e largura 10^{-14} m. As duas partículas têm energias totais de 3 MeV. (a) Use argumentos qualitativos para prever qual das partículas tem a maior probabilidade de consegui-lo. (b) Calcule quantitativamente a probabilidade de sucesso para cada uma das partículas.

10. Uma reação de fusão importante na produção de energia solar (veja a questão 16) envolve a captura de um próton por um núcleo de carbono, que tem a carga seis vezes maior do que a carga do próton e um raio de $r' \simeq 2 \times 10^{-15}$ m. (a) Faça uma estimativa do potencial coulombiano V que atua sobre o próton se ele estiver na superfície nuclear. (b) O próton incide sobre o núcleo devido a seu movimento térmico. Podemos realisticamente supor que sua energia total seja muito maior do que $10\ kT$, onde k é a constante de Boltzmann (veja o Capítulo 1) e onde T é a temperatura interna do sol, que é aproximadamente 10^7°K. Faça uma estimativa de sua energia total, e compare-a com a altura da barreira coulombiana. (c) Calcule a probabilidade de que o próton possa penetrar em uma barreira de potencial retangular de altura V se estendendo de r' a $2r'$, o ponto no qual a barreira de potencial coulombiana cai a $V/2$. (d) É a penetração da barreira de potencial coulombiana real maior ou menor do que a da barreira de potencial retangular da parte (c)?

11. Verifique por substituição que a solução geral de onda estacionária, (6-62), satisfaz à equação de Schroedinger independente do tempo, (6-2), para o poço de potencial quadrado finito na região dentro do poço.

12. Verifique por substituição que as soluções gerais exponenciais, (6-63) e (6-64), satisfazem à equação de Schroedinger independente do tempo (6-13) para o poço de potencial quadrado finito nas regiões fora do poço.

13. (a) Usando argumentos qualitativos, faça um esquema da forma de uma autofunção de *onda estacionária* não ligada para um poço de potencial quadrado finito. (b) A amplitude das oscilações é a mesma em todas as regiões? (c) O que prevê o comportamento da amplitude a respeito das probabilidades de encontrar a partícula em uma unidade de comprimento do eixo x em várias regiões? (d) A previsão está de acordo com o que seria esperado a partir da mecânica clássica?

14. Use os argumentos qualitativos do problema 13 para desenvolver uma condição para a energia total da partícula, em um estado não ligado de um poço de potencial quadrado finito, que faz com que a probabilidade de encontrá-la em uma unidade de comprimento do eixo x seja a mesma dentro e fora do poço. (Sugestão: O que importa é a relação entre o comprimento de onda de de Broglie dentro do poço e a largura do poço.)

15. (a) Faça um cálculo quantitativo do coeficiente de transmissão para uma partícula não ligada se movendo em um poço de potencial quadrado finito. (Sugestão: Use um artifício semelhante ao que foi indicado no problema 7.) (b) Encontre uma condição para a energia total da partícula que faça com que o coeficiente de transmissão seja igual a um. (c) Compare com a condição encontrada no problema 14, e explique por que elas são as mesmas. (d) Dê um exemplo de um análogo ótico para esse sistema.

16. Um átomo do gás nobre crípton exerce um potencial atrativo sobre um elétron não ligado, que varia muito bruscamente. Devido a isto, é uma aproximação razoável descrever

o potencial como um poço quadrado atrativo, de raio igual a 4×10^{-10} m, o raio do átomo. As experiências mostram que um elétron com energia cinética de 0,7 eV, nas regiões fora do átomo, pode atravessá-lo sem sofrer praticamente reflexão alguma. O fenômeno é chamado *efeito Ramsauer*. Use essa informação nas condições do problema 14 ou 15 para determinar a profundidade do poço de potencial quadrado. (Sugestão: Cabe exatamente um comprimento de onda de de Broglie na largura do poço. Por que não a metade de um comprimento de onda de de Broglie?)

17. Obtenha uma solução analítica, como é feito no Apêndice G, para o primeiro autovalor do potencial

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < -a/2 \text{ ou } x > +a/2 \\ 0 & -a/2 < x < -a/4 \text{ ou } +a/4 < x < +a/2 \\ V_0 & -a/4 < x < +a/4 \end{cases}$$

onde

$$v_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

Compare com a integração numérica do problema 31 do Capítulo 5. (Sugestão: (i) Devido à simetria de $V(x)$, a primeira autofunção ψ deve ter paridade positiva. Isto significa que não pode haver nenhum termo em seno em ψ na região $-a/4 < x < +a/4$ em torno de $x = 0$. (ii) Devido a essa simetria, é necessário apenas ajustar ψ e $d\psi/dx$ em $x = +a/4$, e fazer $\psi = 0$ em $x = +a/2$.)

18. Verifique por substituição que a solução geral de onda estacionária, (6-67), satisfaz à equação de Schroedinger indépendente do tempo, (6-2), para o poço de potencial quadrado infinito na região dentro do poço.

19. Duas autofunções possíveis de uma partícula se movendo livremente em uma região de comprimento a, mas estritamente limitada a esta região, estão mostradas na figura 6-37. Quando a partícula estiver no estado correspondente à autofunção ψ_I, sua energia total é 4 eV. (a) Qual é sua energia total no estado correspondendo a ψ_{II}? (b) Qual é a menor energia total possível que a partícula neste sistema pode ter?

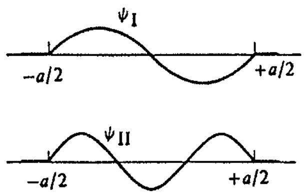


FIGURA 6-37. Duas autofunções consideradas no problema 19.

20. (a) Faça uma estimativa da energia de ponto zero de um nêutron em um núcleo, tratando-o como se ele estivesse em um poço quadrado infinito de largura igual a um diâmetro

nuclear de 10^{-14} m. (b) Compare sua resposta com a energia de ponto zero do elétron no exemplo 6-6.

21. (a) Resolva a equação de onda clássica que governa as vibrações de uma corda esticada, para uma corda com os dois extremos fixos. Dessa forma, mostre que as funções que descrevem as formas possíveis que a corda toma são basicamente as mesmas que as autofunções para um poço de potencial quadrado infinito. (b) Mostre também que as freqüências de vibração possíveis da corda são basicamente diferentes das freqüências das funções de onda para o potencial.

22. (a) Para uma partícula em uma caixa, mostre que a diferença fracional em energia entre autovalores adjacentes é

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} = \frac{2n + 1}{n^2}$$

(b) Use esta fórmula para discutir o limite clássico do sistema.

23. Aplique a condição de normalização para mostrar que o valor da constante multiplicativa para a autofunção com $n = 3$ do poço de potencial quadrado infinito, (6-79), é $B_3 = \sqrt{2/a}$.

24. Use a autofunção do problema 23 para calcular os seguintes valores esperados, e faça um comentário sobre cada resultado: (a) $\bar{x}$, (b) $\bar{p}$, (c) $\overline{x^2}$, (d) $\overline{p^2}$.

25. (a) Use os resultados do problema 24 para calcular o produto da incerteza na posição pela incerteza no momento, para uma partícula no estado $n = 3$ de um poço de potencial quadrado infinito. (b) Compare com os resultados do exemplo 5-10 e do problema 13 do Capítulo 5, e comente algo a respeito do tamanho relativo dos produtos das incertezas para os estados $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$.

26. Forme o produto da autofunção para o estado $n = 1$ de um poço de potencial quadrado infinito pela autofunção para o estado $n = 3$ deste potencial. Então integre-o sobre todos os x, e mostre que o resultado é igual a zero. Em outras palavras, mostre que

$$\int_{\infty}^{\infty} \psi_1(x)\psi_3(x)\,dx = 0$$

(Sugestão: Use a relação: $\cos u \cos v = [\cos(u + v) + \cos(u - v)]/2$.) Os estudantes que resolveram o problema 33 do Capítulo 5 já demonstraram que a integral sobre todos os x da autofunção com $n = 1$ vezes a autofunção com $n = 2$ é também igual a zero. Pode ser demonstrada que a integral sobre todos os x de quaisquer duas autofunções diferentes é igual a zero. Além disso, isto é verdadeiro para quaisquer duas autofunções diferentes de qualquer outro potencial. (Se as autofunções forem complexas, o complexo conjugado de uma é tomado no integrando.) Esta propriedade é chamada de *ortogonalidade*.

27. Aplique os resultados do problema 20 do Capítulo 5 ao caso de uma partícula em uma caixa tridimensional. Isto é, resolva a equação de Schroedinger para uma partícula se movendo em um potencial tridimensional que é zero dentro de uma região cúbica de aresta a

e que se torna infinitamente grande fora desta região. Determine os autovalores e autofunções para o sistema.

28. Passageiros de aviões freqüentemente observam que a ponta da asa do avião oscila para cima e para baixo com períodos da ordem de 1 s e amplitudes de aproximadamente 0,1 m. (a) Mostre que isto certamente não se deve ao movimento de ponto zero das asas, comparando a energia do estado fundamental com a energia obtida a partir dos valores citados, adicionando uma massa estimada para as asas. (b) Calcule a ordem de grandeza do número quântico n da oscilação observada.

29. A constante da força restauradora C para as vibrações interatômicas de uma molécula diatômica típica é de aproximadamente 10^3 J/m². Use esse valor para fazer uma estimativa da energia de ponto zero das vibrações moleculares.

30. (a) Faça uma estimativa da diferença em energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado da molécula vibrando considerada no problema 29. (b) A partir dessa estimativa, determine a energia do fóton emitido por vibrações da distribuição de cargas quando o sistema faz uma transição entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental. (c) Determine também a freqüência do fóton, e compare-a com a freqüência de oscilação clássica do sistema. (d) Em qual região do espectro eletromagnético está a radiação emitida?

31. Um pêndulo, constituído de uma massa de 1 kg no extremo de uma barra leve de 1 m, oscila com uma amplitude de 0,1 m. Calcule as seguintes grandezas: (a) freqüência de oscilação, (b) energia da oscilação, (c) valor aproximado do número quântico para oscilação, (d) separação entre energias possíveis adjacentes, (e) separação em distância entre os máximos adjacentes na função densidade de probabilidade nas vizinhanças do ponto de equilíbrio.

32. Obtenha um argumento simples que verifique que o expoente na exponencial decrescente, que rege o comportamento das autofunções do oscilador harmônico simples na região classicamente proibida, é proporcional a x^2. (Sugestão: Considere as autofunções do poço de potencial quadrado finito de (6-63) e (6-64), e trate a grandeza $(V_0 - E)$ como se ela crescesse com o crescimento de x de forma proporcional a x^2.)

33. Verifique a autofunção e o autovalor do estado $n = 2$ de um oscilador harmônico simples por meio de substituição direta na equação de Schroedinger independente do tempo, como no exemplo 6-7.

34. Determine as formas das cinco primeiras autofunções do oscilador harmônico simples calculando os coeficientes dos polinômios a partir da relação de recorrência desenvolvida no Apêndice H.

35. Desenvolva, até onde seja possível, uma tentativa de fazer uma solução em série direta de (H-7) do Apêndice H. Explique claramente por que a tentativa fracassa.

7

Átomos de um Elétron

7

Átomos de um Elétron

7-1 INTRODUÇÃO

Começaremos neste capítulo nosso estudo de mecânica quântica de átomos tratando o caso mais simples: o *átomo de um único elétron*. Este é também o caso mais importante. Por exemplo, o átomo de hidrogênio tem uma importância histórica porque foi o primeiro sistema que Schroedinger tratou com sua teoria de mecânica quântica. Veremos que os autovalores previstos pela teoria para o átomo de hidrogênio estão de acordo com aqueles previstos pelo modelo de Bohr e observados experimentalmente. Isso forneceu a primeira verificação da teoria de Schroedinger.

Existe muito mais na teoria de Schroedinger de um átomo de um único elétron do que a simples previsão dos autovalores porque ela prevê também as autofunções. Usando as autofunções poderemos obter informações sobre as seguintes propriedades do átomo: (1) as funções densidade de probabilidade que nos dão descrições detalhadas da estrutura do átomo e que não violam o princípio da incerteza, ao contrário das órbitas precisas do modelo de Bohr; (2) os momentos angulares orbitais dos átomos, incorretamente previstos pelo modelo de Bohr; (3) o spin do elétron e outros efeitos relativísticos no átomo, também erroneamente previstos pelo modelo de Bohr; e (4) a rapidez com que o átomo transiciona de seus estados excitados para o estado fundamental – grandeza mensurável mas que o modelo de Bohr não prevê absolutamente.

Acima e além de sua importância histórica e intrínseca, a teoria de Schroedinger do átomo de um único elétron é de grande importância prática porque fornece os fundamentos para o tratamento da mecânica quântica dos átomos de muitos elétrons, bem como para as moléculas e núcleos. Isso se tornará muito aparente nos próximos capítulos.

O átomo de um único elétron é o sistema ligado mais simples que ocorre na natureza. Ele é porém mais complicado do que os sistemas que foram tratados nos capítulos precedentes porque contém *duas partículas* e porque é *tridimensional*. O sistema consiste em um núcleo carregado positivamente e um elétron carregado negativamente, movendo-se sob a influência da atração coulombiana mútua e ligados por essa atração. O caráter tridimensional do sistema permite que ele tenha momento angular. Veremos que em função disso surgem novos fenômenos de mecânica quântica. Tais fenômenos, envolvendo momento angular, não ocorre-

ram em nossas considerações feitas até aqui porque tratávamos somente de sistemas unidimensionais.

O caráter tridimensional do átomo acarreta dificuldades porque complica os tratamentos matemáticos a serem utilizados na sua abordagem. No entanto, tais tratamentos são extensões diretas daqueles utilizados nos sistemas unidimensionais e não aparecem novos problemas conceituais. Evitaremos problemas práticos não procurando as soluções das equações mais difíceis. E alguns outros detalhes, de interesse para somente alguns estudantes, serão deixados para os apêndices. Apresentaremos neste capítulo a matemática suficiente para evidenciar como ela está relacionada com a utilizada nos capítulos precedentes. Mas enfatizaremos aqui as considerações físicas subjacentes aos tratamentos matemáticos, seus resultados e a interpretação dos mesmos.

O fato do átomo de um elétron conter duas partículas não causa nenhuma dificuldade se for utilizada a técnica de massa reduzida. Essa técnica, discutida na seção 4-7, substitui o átomo real por um átomo no qual o núcleo é infinitamente massivo e o elétron tem *massa reduzida* μ dada por

$$\mu = \left(\frac{M}{m + M}\right) m \tag{7-1}$$

onde m é a massa real do elétron e M a massa real do núcleo. O elétron de massa reduzida move-se em torno do núcleo infinitamente massivo com a mesma separação elétron-núcleo do átomo real. Como o núcleo infinitamente massivo deve permanecer totalmente estacionário, basta tratar *somente* o movimento do elétron de massa reduzida do modelo. O problema se reduz assim de um sistema envolvendo um par de partículas que se movem a um outro envolvendo uma única partícula que se move.

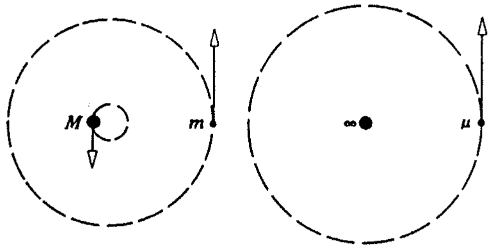


FIGURA 7-1. *Esquerda*: Num átomo de um único elétron real, um elétron de massa m e um núcleo de massa M movem-se em torno do centro de massa fixo. *Direita*: No modelo atômico equivalente, uma partícula de massa reduzida μ move-se em torno de um núcleo estacionário de massa infinita.

Na mecânica clássica, o movimento do elétron de massa reduzida em torno do núcleo estacionário do modelo reproduz exatamente o movimento do elétron em relação ao núcleo do átomo real. Além do mais, a energia total do modelo, que é simplesmente a energia total do elétron de massa reduzida, é igual à energia total do átomo real no referencial em que o centro de massa está em repouso. O estudante já deve ter visto uma demonstração desses resultados da mecânica clássica no caso do movimento de um planeta em torno do sol ou de outro sistema qualquer envolvendo o movimento de duas partículas. Não é difícil demonstrar que os mesmos resultados são obtidos em mecânica quântica, mas não vamos fazê-lo aqui. A figura 7-1 mostra o comportamento do elétron e do núcleo no átomo real e no modelo. Em ambos os casos o centro de massa do átomo permanece em repouso.

7-2 DESENVOLVIMENTO DA EQUAÇÃO DE SCHROEDINGER

Consideremos assim um elétron de massa reduzida μ que se move sob a ação do *potencial coulombiano*

$$V = V(x,y,z) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \tag{7-2}$$

onde x, y e z são coordenadas retangulares do elétron de carga $-e$ em relação ao núcleo fixo na origem. A raiz quadrada no denominador é simplesmente a distância r que separa o elétron do núcleo. A carga nuclear é $+Ze$ ($Z = 1$ para o átomo de hidrogênio neutro, $Z = 2$ para o átomo de hélio uma vez ionizado, etc. . .).

O primeiro passo consiste em escrever a equação de Schroedinger para esse sistema tridimensional. Usaremos o tratamento indicado na seção 5-4. Escreveremos primeiro a expressão clássica para a energia total E do sistema

$$\frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x,y,z) = E \tag{7-3}$$

As grandezas p_x, p_y e p_z são as componentes x, y e z do momento linear do elétron. Assim, o primeiro termo à esquerda é a energia cinética do sistema e o segundo é sua energia potencial. Substituiremos agora as *grandezas dinâmicas* p_x, p_y, p_z e E pelos *operadores diferenciais* associados, usando uma extensão tridimensional óbvia do esquema (5-32). Isso nos dá a *equação de operador*

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x,y,z) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \tag{7-4}$$

Operando com cada termo na *função de onda*

$$\Psi = \Psi(x,y,z,t) \tag{7-5}$$

obtemos a *equação de Schroedinger* para o sistema

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\partial^2\Psi(x,y,z,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi(x,y,z,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi(x,y,z,t)}{\partial z^2}\right] + V(x,y,z)\Psi(x,y,z,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,y,z,t)}{\partial t} \tag{7-6}$$

É com freqüência conveniente escrever isso como

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{7-7}$$

onde usamos o símbolo

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{7-8}$$

chamado *operador Laplaciano* ou ainda "nabla dois" em coordenadas retangulares.

Muitas das propriedades da equação de Schroedinger em três dimensões e das funções de onda que são suas soluções podem ser obtidas através de extensões óbvias das propriedades desenvolvidas nos capítulos anteriores. Por exemplo, é fácil mostrar, pela técnica de separação de variáveis usada na seção 5-5, que sendo a função potencial $V(x,y,z)$ independente do tempo, existem soluções da equação de Schroedinger do tipo

$$\Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z)e^{-iEt/\hbar} \tag{7-9}$$

onde a *autofunção* $\psi(x,y,z)$ é uma solução da *equação de Schroedinger independente do tempo*

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(x,y,z) + V(x,y,z)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \tag{7-10}$$

Note que em três dimensões essa equação é uma equação de derivadas *parciais* porque contém três variáveis independentes, as coordenadas espaciais x, y e z.

7-3 SEPARAÇÃO DA EQUAÇÃO INDEPENDENTE DO TEMPO

A equação de Schroedinger independente do tempo para o potencial coulombiano pode ser resolvida fazendo aplicações sucessivas da técnica de separação de variáveis para separar a equação de derivadas parciais num conjunto de três equações diferenciais ordinárias, cada uma envolvendo uma única coordenada, e então usando métodos convencionais para resolver essas equações. Entretanto, a separação de variáveis *não pode* ser feita quando são empregadas *coordenadas retangulares* porque a energia potencial coulombiana é uma função $V(x,y,z) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2+y^2+z^2}$ de todas essas três coordenadas. A separação de variáveis não se fará em coordenadas retangulares porque o próprio potencial não pode se separar em termos, cada um envolvendo uma única dessas coordenadas.

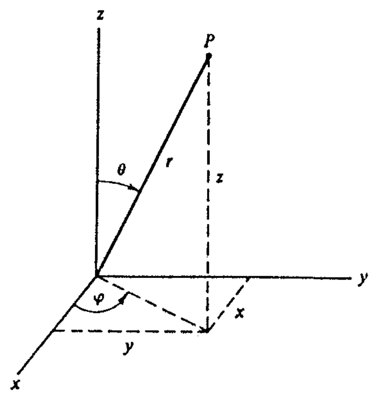


FIGURA 7-2. As coordenadas esféricas r, θ, φ de um ponto P e suas coordenadas retangulares x, y e z.

A dificuldade é removida utilizando *coordenadas esféricas polares*. Estas são as coordenadas r, θ e φ ilustradas na figura 7-2. O comprimento do segmento de reta que une o elétron à origem (núcleo) é r, e θ e φ são os ângulos polar e azimutal que especificam a orientação espacial desse segmento. Agora a distância entre elétron e núcleo é simplesmente r. Então, em coordenadas esféricas polares, o potencial coulombiano pode ser expresso em função de uma única coordenada $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$, na forma

$$V = V(r) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{7-11}$$

Por causa dessa grande simplificação na forma do potencial, torna-se possível separar as variáveis na equação de Schroedinger independente do tempo, como veremos a seguir.

As derivadas espaciais da equação de Schroedinger independente do tempo mudam também de forma quando as coordenadas passam de retangulares a esféricas. Uma direta, porém cansativa, aplicação das regras do cálculo diferencial mostra que a equação de Schroedinger independente do tempo pode ser escrita como

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(r,\theta,\varphi) + V(r)\psi(r,\theta,\varphi) = E\psi(r,\theta,\varphi) \tag{7-12}$$

onde

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\,\text{sen}^2\,\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{r^2\,\text{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\text{sen}\,\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \tag{7-13}$$

é o operador laplaciano em coordenadas esféricas. Para os detalhes da transformação de coordenadas que levam a (7-12) e (7-13), o estudante deverá consultar o Apêndice I. A comparação da forma do operador laplaciano em coordenadas retangulares e esféricas, (7-8) e (7-13), mostra que simplificamos a expressão da função energia potencial às expensas de uma considerável complicação na expressão do operador laplaciano, na equação de Schroedinger independente do tempo que deve ser resolvida.

Contudo, a mudança de coordenadas é proveitosa porque nos permite encontrar soluções para a equação de Schroedinger independente do tempo da forma

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \tag{7-14}$$

Isto é, mostraremos que existem soluções $\psi(r,\theta,\varphi)$ para (7-12) que se escrevem como produto de três funções, $R(r)$, $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\varphi)$, cada uma delas dependendo somente de uma das coordenadas. A vantagem reside no fato de que essas três funções podem ser encontradas pela solução de equações diferenciais *ordinárias*. Vemos isso substituindo a forma produto, $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, na equação de Schroedinger independente do tempo obtida escrevendo-se o operador laplaciano na forma (7-13) em (7-12).

Encontramos assim

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R\Theta\Phi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 R\Theta\Phi}{\partial\varphi^2}+\frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial R\Theta\Phi}{\partial\theta}\right)\right] + V(r)R\Theta\Phi = ER\Theta\Phi$$

Realizando as derivações parciais, teremos

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\Theta\Phi}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{R\Theta}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+\frac{R\Phi}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\right] + V(r)R\Theta\Phi = ER\Theta\Phi$$

Nesta equação, escrevemos a derivada parcial $\partial R/\partial r$ como derivada total dR/dr já que ambas são equivalentes, R sendo uma função exclusiva de r. O mesmo comentário se aplica às demais derivadas. Se agora multiplicarmos ambos os membros por $-2\mu r^2\operatorname{sen}^2\theta/R\Theta\Phi\,\hbar^2$, obteremos após uma transposição de termos

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -\frac{\operatorname{sen}^2\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{\operatorname{sen}\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)-\frac{2\mu}{\hbar^2}r^2\operatorname{sen}^2\theta[E - V(r)]$$

Como o membro esquerdo dessa equação não depende de r ou θ, enquanto o direito não depende de φ, o valor comum de ambos não pode depender de nenhuma dessas variáveis. O valor comum deverá portanto ser uma constante, que por conveniência chamaremos de $-m_l^2$. Obteremos assim duas equações, escrevendo que cada um dos membros é igual a essa constante

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m_l^2\Phi \tag{7-15}$$

e

$$-\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{1}{\Theta\operatorname{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)-\frac{2\mu}{\hbar^2}r^2[E - V(r)] = -\frac{m_l^2}{\operatorname{sen}^2\theta}$$

Transpondo termos podemos escrever a segunda equação como

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}[E - V(r)] = \frac{m_l^2}{\operatorname{sen}^2\theta}-\frac{1}{\Theta\operatorname{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)$$

Como temos aqui uma equação cujo membro esquerdo não depende de uma das variáveis e cujo membro direito não depende da outra variável, concluímos novamente que ambos os membros devem ser iguais a uma constante. É conveniente escrever essa constante como $l(l + 1)$. Obteremos então, igualando ambos os membros a $l(l + 1)$, duas outras equações

$$-\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\frac{m_l^2\Theta}{\operatorname{sen}^2\theta} = l(l + 1)\Theta \tag{7-16}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]R = l(l + 1)\frac{R}{r^2} \tag{7-17}$$

Vemos que a forma produto utilizada como solução, $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, é válida porque funciona! Vemos também que o problema foi reduzido a resolver as equações diferenciais ordinárias, (7-15), (7-16) e (7-17), para $\Phi(\varphi)$,$\Theta(\theta)$ e $R(r)$.

Resolvendo essas equações, encontraremos que a equação para $\Phi(\varphi)$ só tem soluções *aceitáveis* para *certos valores de m_l*. Usando esses valores de m_l na equação para $\Theta(\theta)$, ocorre que essa equação também só tem soluções *aceitáveis* para *certos valores de l*. Com esses valores de l na equação para $R(r)$, encontra-se que essa equação só tem soluções *aceitáveis* também para *certos valores da energia total E*; isto é, a energia do átomo é quantizada.

7-4 SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES

Considere (7-15) para $\Phi(\varphi)$. Derivando e substituindo, o estudante pode facilmente verificar que ela tem uma solução particular

$$\Phi(\varphi) = e^{im_l\varphi}$$

(A discussão que se segue ao exemplo 7-5 explica por que é utilizada essa solução particular.) Aqui, pela primeira vez, deveremos considerar explicitamente a imposição da seção 5-6 de que as autofunções sejam *unívocas*. Isto obriga que a função $\Phi(\varphi)$ seja unívoca e esta exigência deve ser considerada explicitamente porque os ângulos azimutais $\varphi = 0$ e $\varphi = 2\pi$ são na verdade o mesmo ângulo. Devemos obrigar então que $\Phi(\varphi)$ tenha o mesmo valor a $\varphi = 0$ e $\varphi = 2\pi$, isto é,

$$\Phi(0) = \Phi(2\pi)$$

Calculando a exponencial da solução particular, obtemos

$$e^{im_l 0} = e^{im_l 2\pi}$$

ou

$$1 = \cos m_l 2\pi + i\operatorname{sen} m_l 2\pi$$

Essa exigência só será satisfeita se o valor absoluto de m_l tiver um dos seguintes valores

$$|m_l| = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{7-18}$$

Em outras palavras, m_l só pode ser um *inteiro*, negativo ou positivo. O conjunto de funções que são soluções *aceitáveis* para (7-15) será então

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = e^{im_l\varphi} \tag{7-19}$$

onde m_l tem um qualquer dos valores inteiros especificados por (7-18). O *número quântico m_l* é usado como índice para identificar a forma específica de uma solução aceitável.

Resolvendo (7-16) para as funções $\Theta(\theta)$, o tratamento é quase o mesmo do utilizado para obter as soluções analíticas da equação de Schroedinger independente do tempo para o potencial do oscilador harmônico simples. Os estudantes interessados devem se dirigir ao Apêndice H que explica esse tratamento um tanto laborioso. Limitar-nos-emos aqui a apresentar os resultados. Encontram-se soluções para (7-16) *aceitáveis* (permanecem finitas) somente se a constante l for igual a um dos *inteiros*

$$l = |m_l|, |m_l| + 1, |m_l| + 2, |m_l| + 3, \ldots \tag{7-20}$$

As soluções aceitáveis podem ser escritas

$$\Theta_{lm_l}(\theta) = \text{sen}^{|m_l|}\theta \, F_{l|m_l|}(\cos\theta) \tag{7-21}$$

os $F_{l|m_l|}(\cos\theta)$ são polinômios em $\cos\theta$, cujas formas dependem do valor do *número quântico* l e do valor absoluto do número quântico m_l. É necessário usar, portanto, ambos os números quânticos para identificar as funções $\Theta_{lm_l}(\theta)$, soluções aceitáveis para a equação. Exemplos dessas funções serão apresentados na seção 7-6.

O tratamento usado na solução de (7-17) para as funções $R(r)$ é também muito semelhante ao usado para o potencial do oscilador harmônico simples. Deduz-se que só existem soluções de estado ligado *aceitáveis* (permanecem finitas) se a constante E (energia total) tiver um dos valores E_n, onde

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \tag{7-22}$$

Nesta expressão, o *número quântico n* é um dos *inteiros*

$$n = l + 1, l + 2, l + 3, \ldots \tag{7-23}$$

As soluções aceitáveis são escritas de forma mais conveniente como

$$R_{nl}(r) = e^{-Zr/na_0}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^l G_{nl}\left(\frac{Zr}{a_0}\right) \tag{7-24}$$

onde o parâmetro a_0 vale

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \tag{7-25}$$

Os $G_{nl}(Zr/a_0)$ são polinômios em Zr/a_0, com formas diferentes para os diferentes valores de n e l. Ambos os números quânticos são necessários, portanto, para identificar as diferentes funções $R_{nl}(r)$, soluções aceitáveis para a equação. Mas os valores permitidos para a energia total E_n dependem somente do número quântico n. Exemplos das funções $R_{nl}(r)$ serão apresentados na seção 7-6.

7-5 AUTOVALORES, NÚMEROS QUÂNTICOS E DEGENERESCÊNCIA

Um dos resultados importantes da teoria de Schroedinger do átomo de um único elétron é a previsão para os valores permitidos para a energia total dos estados ligados do átomo. Comparando essa previsão para os autovalores

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\frac{13{,}6\text{ eV}}{n^2}$$

com a previsão do modelo de Bohr (veja (4-18)), encontramos energias permitidas *idênticas* em ambos os tratamentos. Ambas as previsões estão em excelente acordo com a experiência. A dedução de (7-22) por Schroedinger forneceu a primeira verificação convincente de sua teoria da mecânica quântica. A figura 7-3 ilustra o potencial $V(r)$ coulombiano para o átomo de um único elétron e seus *autovalores* E_n.

Qual é a relação entre o potencial coulombiano e seus autovalores e os potenciais estudados no Capítulo 6 e seus autovalores? Uma diferença óbvia é que os cálculos de mecânica quântica que levaram aos autovalores do potencial coulombiano são razoavelmente mais complicados. Mas o potencial coulombiano é uma descrição exata de um sistema tridimensional real. Os potenciais tratados anteriormente são descrições aproximadas de sistemas unidimensionais idealizados, construídos para simplificar os cálculos. Parte da complicação criada pelo potencial coulombiano é também devido à sua simetria esférica que obriga o uso de coordenadas esféricas em vez de coordenadas retangulares.

As semelhanças são muito mais fundamentais do que as diferenças. Para o potencial coulombiano, como para qualquer outro potencial capaz de ligar uma partícula, as energias totais permitidas, para a partícula ligada pelo potencial, são *quantizadas com valores discretos*. A

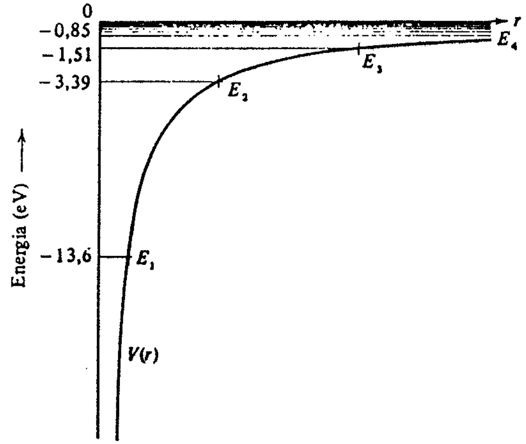


FIGURA 7-3. O potencial coulombiano $V(r)$ e seus autovalores E_n. Para valores grandes de n, os autovalores tornam-se muito pouco espaçados em energia porque E_n se aproxima de zero quando n tende a infinito. Observe que a interseção de $V(r)$ com E_n, que define a posição de um limite da região clássica permissível, se move para fora quando n aumenta. Não aparece na figura o contínuo de autovalores de energias positivas correspondentes aos estados não ligados.

figura 7-4 faz uma comparação entre as energias permitidas para o potencial coulombiano e para outros potenciais de ligação unidimensionais. Nessa figura, o potencial coulombiano representa um corte transversal ao longo de um diâmetro do átomo de um elétron. Observe que todos os potenciais de ligação têm uma *energia de ponto zero*. Isto é, em todos os casos o me-

nor valor permitido para a energia total se encontra acima do valor mínimo da energia potencial. Associado à energia de ponto zero, o átomo de um elétron tem um movimento de ponto zero, como outros sistemas descritos por potenciais de ligação. Na próxima seção veremos que esse fenômeno nos dá uma explicação fundamental para a estabilidade do estado fundamental do átomo.

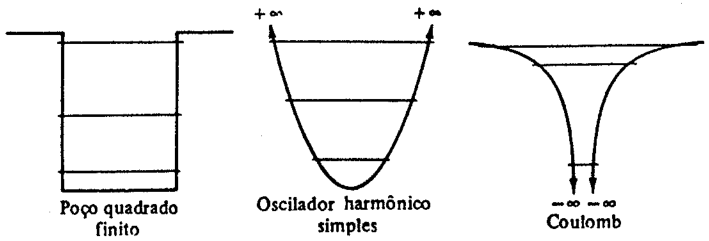


FIGURA 7-4. Comparação entre as energias permitidas de vários potenciais de ligação. O potencial coulombiano tridimensional aparece representado por uma seção reta ao longo do diâmetro; os demais potenciais são unidimensionais.

Embora os autovalores do átomo de um elétron dependam somente do número quântico n, as autofunções dependem dos três números quânticos n, l, m_l pois são produtos das três funções $R_{nl}(r)$, $\Theta_{lm_l}(\theta)$ e $\Phi_{m_l}(\varphi)$. *O fato de aparecerem três números quânticos é uma conseqüência da equação de Schroedinger independente do tempo conter três variáveis, uma para cada coordenada espacial.* Reunindo as condições satisfeitas pelos números quânticos, teremos

$$|m_l| = 0, 1, 2, 3, \ldots$$
$$l = |m_l|, |m_l| + 1, |m_l| + 2, |m_l| + 3, \ldots \quad (7\text{-}26)$$
$$n = l + 1, l + 2, l + 3, \ldots$$

Essas condições são expressas mais convenientemente sob a forma

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$
$$l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1 \quad (7\text{-}27)$$
$$m_l = -l, -l + 1, \ldots, 0, \ldots, +l - 1, l$$

EXEMPLO 7-1

Mostre que as condições (7-27) são equivalentes a (7-26). Segundo (7-26) o valor mínimo de l é igual a $|m_l|$; e o valor mínimo de $|m_l|$ é 0. Então, o valor mínimo de l é 0 e o valor mínimo de n, que é igual a $l + 1$, será $0 + 1 = 1$. Como n aumenta por inteiros sem limite, os valores possíveis de n são $n = 1, 2, 3, \ldots$ Para dado n, o valor máximo de l é aquele que satisfaz a relação $n = l + 1$, isto é, $l = n - 1$. Conseqüentemente, os valores possíveis de l são $l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$. Finalmente, para um dado l, o maior valor que pode ter $|m_l|$ é $|m_l| = l$. O valor máximo de m_l será então $+l$ e o valor mínimo $-l$, podendo portanto assumir somente os valores $m_l = -l, -l + 1, \ldots, 0, \ldots, +l + 1, +l$. ▲

Por causa de seu papel de especificar a energia total do átomo, n é às vezes chamado de número quântico *principal*. Porque o momento angular azimutal ou orbital do átomo depende de l, como veremos, l é chamado às vezes de número quântico *azimutal*. Veremos também que,

se o átomo se encontra em um campo magnético externo, existe uma dependência de sua energia com m_l. Por isto, m_l é chamado às vezes de número quântico *magnético*.

As condições (7-27) mostram que para um dado valor de n existem geralmente vários valores diferentes possíveis para l e m_l. Como a forma das autofunções depende de todos os três números quânticos, é claro que haverá situações em que duas ou mais autofunções totalmente diferentes corresponderão a exatamente o mesmo autovalor E_n. Como as autofunções descrevem o comportamento do átomo, vemos que existem estados com *comportamentos totalmente diferentes* que no entanto têm a *mesma energia total*. Em física, a palavra usada para caracterizar esse fenômeno é *degenerescência* e as autofunções correspondentes ao mesmo autovalor são ditas *degeneradas*. Existe pouca relação com o significado comum da palavra; autofunções degeneradas não são repreensivas em absoluto!

Degenerescência também ocorre em mecânica clássica e na antiga teoria quântica a ela relacionada. Na discussão das órbitas elípticas do átomo de Bohr-Sommerfeld, na seção 4-10, mostramos que a energia total do átomo era independente do semi-eixo menor da elipse. O átomo então tem estados com comportamentos muito diferentes, isto é, com o elétron descrevendo órbitas muito diferentes, que no entanto têm a mesma energia total. Exatamente o mesmo fenômeno ocorre no movimento planetário. Essa degenerescência clássica é comparável à degenerescência em l que ocorre no átomo de um elétron da mecânica quântica. A energia de um átomo de Bohr-Sommerfeld ou de um sistema planetário é também independente da orientação espacial do plano da órbita. Isto é comparável à degenerescência em m_l do átomo da mecânica quântica.

Tanto na mecânica clássica quanto na quântica, a degenerescência é conseqüência de certas propriedades da função energia potencial que descreve o sistema. No átomo de um elétron da mecânica quântica, a degenerescência em m_l ocorre porque o potencial depende somente da coordenada r, o potencial sendo então esfericamente simétrico e a energia total do átomo torna-se independente da orientação espacial. A degenerescência em l é conseqüência da forma particular da dependência em r do potencial coulombiano.

Se um campo magnético externo for aplicado ao átomo, sua energia total *dependerá* de sua orientação espacial por causa da interação entre correntes no átomo e o campo externo. Estudaremos isso mais tarde e veremos então que a orientação espacial é determinada

TABELA 7-1. Valores possíveis de l e m_l para n = 1, 2, 3

n	1	2		3		
l	0	0	1	0	1	2
m_l	0	0	−1, 0, +1	0	−1, 0, +1	−2, −1, 0, +1, +2
Número de autofunções degeneradas para l	1	1	3	1	3	5
Número de autofunções degeneradas para cada n	1	4		9		

pelo número quântico m_l. Em conseqüência, num campo magnético externo a degenerescência em relação a m_l é levantada e o átomo tem diferentes níveis de energia para diferentes valores de m_l. Se o campo magnético externo tem sua intensidade diminuída gradativamente, a dependência da energia total do átomo com m_l será reduzida proporcionalmente. Quando o campo for reduzido a zero, os níveis de energia que correspondem a diferentes valores de m_l degeneram num único nível de energia e as autofunções correspondentes tornam-se degeneradas.

TABELA 7-2 Algumas Autofunções do Átomo de um Elétron

Números Quânticos n	l	m_l	Autofunções
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos\theta$
2	1	±1	$\psi_{21\pm1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \operatorname{sen}\theta\, e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos\theta$
3	1	±1	$\psi_{31\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \operatorname{sen}\theta\, e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0}(3\cos^2\theta - 1)$
3	2	±1	$\psi_{32\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \operatorname{sen}\theta \cos\theta\, e^{\pm i\varphi}$
3	2	±2	$\psi_{32\pm2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \operatorname{sen}^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$

Muitas propriedades dos átomos alcalinos podem ser discutidas em termos do movimento de um único elétron de "valência" num potencial que é esfericamente simétrico, mas que não

tem o comportamento em $1/r$ do potencial coulombiano. A energia desse elétron *depende* de l. Assim, a degenerescência em relação a l fica levantada se se muda a forma da dependência com r do potencial. Mais adiante neste livro, estudaremos esse fenômeno em inúmeras ocasiões e obteremos com isto uma melhor visão da origem da degenerescência em l do potencial coulombiano.

De (7-27) é fácil ver quantas autofunções degeneradas existem, para um átomo de um elétron isolado, correspondentes a um valor particular E_n. Os valores possíveis para os números quânticos, quando $n = 1, 2,$ e 3 aparecem na tabela 7-1. A observação dessa tabela torna evidente que:

1. Para cada valor de n, existem n valores possíveis de l.
2. Para cada valor de l, existem $(2l + 1)$ valores possíveis de m_l.
3. Para cada valor de n, existe um total de n^2 autofunções degeneradas.

7-6 AUTOFUNÇÕES

As técnicas matemáticas usadas na mecânica quântica para se obter (7-22), para os autovalores do átomo de um elétron, são nitidamente bem complicadas quando comparadas às usadas no modelo de Bohr para se obter a mesma equação. Colocando de lado questões concernentes à consistência lógica dos postulados do modelo de Bohr, é ainda razoável questionar se todo o trabalho suplementar envolvido no tratamento de mecânica quântica do átomo de um elétron se justifica pelos resultados obtidos. A resposta é indiscutivelmente sim! Poderemos aprender muito mais sobre o átomo de um elétron do què com o modelo de Bohr porque temos tanto as *autofunções* quanto os autovalores. As autofunções contêm uma série de informações adicionais sobre as propriedades do átomo. O restante deste capítulo e o capítulo seguinte serão destinados, em grande parte, a estudar as autofunções e a extrair delas essas informações.

Sabemos que as autofunções são formadas tomando-se o produto

$$\psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$$

Sabemos também de (7-19), (7-21) e (7-23) que para qualquer estado ligado

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = e^{im_l\varphi}$$
$$\Theta_{lm_l}(\theta) = \operatorname{sen}^{|m_l|}\theta \text{ (polinômio em } \cos\theta)$$

e

$$R_{nl}(r) = e^{-(\text{constante})r/n}\, r^l \text{(polinômio em } r)$$

Todas as autofunções têm basicamente a mesma estrutura matemática, embora os polinômios em r e $\cos\theta$ tornem-se cada vez mais complicados com valores crescentes de n e l. A tabela 7-2 apresenta as autofunções do átomo de um elétron para os três primeiros valores de n. Estão escritas em termos do parâmetro

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = 0{,}529 \times 10^{-10}\text{ m} = 0{,}529\text{ Å}$$

que o estudante pode reconhecer como sendo igual ao raio da menor órbita do átomo de hi-

drogênio de Bohr. A constante multiplicativa diante de cada função foi calculada para que ela seja normalizada. Em outras palavras, a integral sobre todo o espaço da função densidade de probabilidade correspondente é igual a 1, de forma que em cada estado quântico haverá a probabilidade 1 de se encontrar o elétron atômico em algum lugar.

EXEMPLO 7-2

Verifique que a autofunção ψ_{211} e o autovalor associado E_2 satisfazem a equação de Schroedinger independente do tempo, (7-12), para o átomo de um elétron com $Z = 1$.

Como a equação diferencial é linear em ψ, poderemos ignorar totalmente a constante multiplicativa $1/8\pi^{1/2}a_0^{5/2}$ para essa verificação e escrever a autofunção como

$$\psi = re^{-r/2a_0} \operatorname{sen}\theta\, e^{i\varphi}$$

Este é o caso mais simples com uma dependência não trivial em todas as três coordenadas. Contudo, a verificação deste caso dará ao estudante alguma certeza na validade das demais autofunções escritas na tabela 7-2.

Antes de mais nada, introduzamos a notação

$$\psi = f(r,\varphi) \operatorname{sen}\theta = f \operatorname{sen}\theta$$

e

$$\psi = g(\theta,\varphi)\, re^{-r/2a_0} = gre^{-r/2a_0}$$

Esta notação será útil no cálculo das derivadas que entram em (7-12), que se escreve

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)\right] + V\psi = E\psi$$

Primeiro calculamos

$$\frac{\partial\psi}{\partial\theta} = \frac{\partial}{\partial\theta}(f\operatorname{sen}\theta) = f\cos\theta$$

$$\operatorname{sen}\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta} = f\operatorname{sen}\theta\cos\theta$$

$$\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) = f(\cos^2\theta - \operatorname{sen}^2\theta)$$

$$\frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) = \frac{f}{r^2}\left(\frac{\cos^2\theta - \operatorname{sen}^2\theta}{\operatorname{sen}\theta}\right)$$

Depois calculamos

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} = (i)^2\psi = -\psi = -f\operatorname{sen}\theta$$

$$\frac{1}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} = -\frac{f}{r^2\operatorname{sen}\theta}$$

Somando esses dois resultados, obtemos

$$\frac{1}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)$$

$$= \frac{f}{r^2\operatorname{sen}\theta}(\cos^2\theta - \operatorname{sen}^2\theta - 1) = -\frac{2f\operatorname{sen}^2\theta}{r^2\operatorname{sen}\theta} = -\frac{2f\operatorname{sen}\theta}{r^2} = -\frac{2\psi}{r^2}$$

Calculamos então

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} = g\left(e^{-r/2a_0} - \frac{r}{2a_0}e^{-r/2a_0}\right)$$

$$r^2\frac{\partial\psi}{\partial r} = g\left(r^2e^{-r/2a_0} - \frac{r^3}{2a_0}e^{-r/2a_0}\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) = g\left(2re^{-r/2a_0} - \frac{r^2}{2a_0}e^{-r/2a_0} - \frac{3r^2}{2a_0}e^{-r/2a_0} + \frac{r^3}{4a_0^2}e^{-r/2a_0}\right)$$

$$= 2gre^{-r/2a_0}\left(1 - \frac{r}{a_0} + \frac{r^2}{8a_0^2}\right) = 2\left(1 - \frac{r}{a_0} + \frac{r^2}{8a_0^2}\right)\psi$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) = 2\left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{ra_0} + \frac{1}{8a_0^2}\right)\psi$$

Substituindo este termo, e o termo proveniente das derivadas em θ e ψ, na equação diferencial a ser satisfeita, obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[2\left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{ra_0} + \frac{1}{8a_0^2}\right) - \frac{2}{r^2}\right]\psi + V\psi = E\psi$$

ou

$$\frac{\hbar^2}{\mu a_0}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{8a_0}\right) + V = E$$

Mas

$$E = E_2 = -\frac{\mu e^4}{8(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}$$

E

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Com

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$$

Teremos então

$$\frac{\hbar^2}{\mu}\frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}\left(\frac{1}{r} - \frac{\mu e^2}{8(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}\right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{\mu e^4}{8(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}$$

A simples inspeção demonstra que essa equação é satisfeita identicamente.

7-7 DENSIDADES DE PROBABILIDADE

Começaremos a extrair informação das autofunções do átomo de um elétron estudando as formas das *funções densidade de probabilidade* correspondentes

$$\Psi^*\Psi = \psi^*_{nlm_l} e^{iE_nt/\hbar}\psi_{nlm_l} e^{-iE_nt/\hbar} = \psi^*_{nlm_l}\psi_{nlm_l} = R^*_{nl}\Theta^*_{lm_l}\Phi^*_{m_l}R_{nl}\Theta_{lm_l}\Phi_{m_l}$$

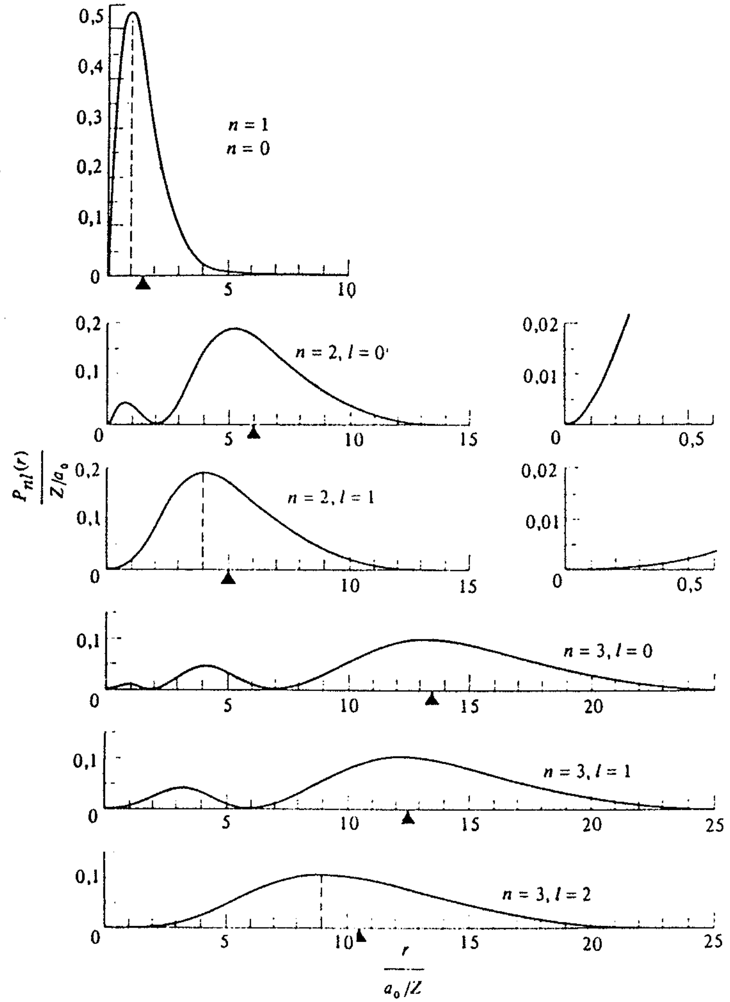


FIGURA 7-5. A densidade de probabilidade radial para o elétron num átomo de um elétron para $n = 1, 2, 3$ e para os valores de l indicados. O triângulo em cada eixo de abscissa indica o valor de $\overline{r_{nl}}$ dado por (7-29). Para $n = 2$ os gráficos foram redesenhados com as escalas de abscissa e ordenada expandidas por um fator 10 mostrando o comportamento de $P_{nl}(r)$ próximo à origem. Observe que para os três casos onde $l = l_{max} = n - 1$, o máximo de $P_{nl}(r)$ ocorre para $r_{Bohr} = n^2a_0/Z$, indicado no gráfico pela linha tracejada.

Como estas são funções de três coordenadas, não podemos fazer a representação gráfica das mesmas em duas dimensões. Poderemos, no entanto, estudar seus comportamentos tridimensionais, considerando separadamente suas dependências em cada coordenada. Trataremos primeiro a dependência em r em termos de *densidade de probabilidade radial* $P(r)$, definida de maneira que $P(r)\,dr$ é a probabilidade de encontrar o elétron em qualquer lugar com coordenada radial entre r e $r + dr$. Integrando-se a densidade de probabilidade $\Psi^*\Psi$, que é a probabilidade por unidade de volume, sobre o volume compreendido entre duas esferas de raios r e $r + dr$, é fácil ver que

$$P_{nl}(r)\,dr = R^*_{nl}(r)R_{nl}(r)r^2\,dr \tag{7-28}$$

O fator r^2 aparece no membro direito porque o volume compreendido entre as esferas é proporcional a esse fator. A utilização dos números quânticos n e l como índices para especificar a forma de uma função densidade de probabilidade particular é bem apropriada mas a forma dessas funções não depende do número quântico m_l. Alguns $P_{nl}(r)$ estão representados graficamente na figura 7-5 em termos de grandezas adimensionais.

Uma simples observação da figura mostra que as densidades de probabilidade radiais, para cada conjunto pertinente de números quânticos, só têm valores apreciáveis em intervalos relativamente reduzidos da coordenada radial. Assim, quando o átomo está em um de seus estados quânticos, especificado por um conjunto particular de números quânticos, existe uma elevada probabilidade de que a coordenada radial do elétron esteja dentro de um intervalo relativamente restrito. O elétron deverá provavelmente se encontrar dentro de certa *camada* contida entre duas esferas concêntricas centradas no núcleo. Uma observação mais atenta da figura evidencia que o raio característico dessas camadas é fundamentalmente determinado pelo número quântico n, embora exista uma pequena dependência em l.

Essa propriedade pode ser explicitada mais quantitativamente usando o valor esperado da coordenada radial do elétron para caracterizar o raio da camada. Uma extensão lógica dos argumentos da seção 5-4 para três dimensões mostra que o valor esperado é dado pela expressão

$$\overline{r_{nl}} = \int_0^\infty rP_{nl}(r)\,dr$$

O cálculo dessa integral dá

$$\overline{r_{nl}} = \frac{n^2a_0}{Z}\left\{1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right]\right\} \tag{7-29}$$

Os valores de $\overline{r_{nl}}$ aparecem na figura 7-5 indicados por pequenos triângulos. Fica claro que $\overline{r_{nl}}$ depende fundamentalmente de n, pois a dependência em l está reduzida pelo fator $1/2$ e pelo fator $1/n^2$ em (7-29).

Uma comparação interessante pode ser feita entre (7-29) e (4-16)

$$r_{Bohr} = \frac{n^2a_0}{Z}$$

que dá os raios das órbitas circulares do átomo de Bohr. A mecânica quântica mostra que os raios das camadas são aproximadamente do mesmo tamanho dos raios das órbitas circulares de Bohr. Esses raios crescem rapidamente com n. A razão básica disso é que a energia total E_n do átomo torna-se mais positiva com valores crescentes de n e, em conseqüência, a faixa de

coordenada r para a qual E_n é maior do que $V(r)$ se expande com valores crescentes de n, como pode ser visto na figura 7-3. Isto é, as camadas se dilatam com n porque as regiões classicamente permitidas se expandem.

EXEMPLO 7-3

(a) Calcule, para o estado fundamental do átomo de hidrogênio, o valor de r para o qual a densidade de probabilidade radial é máxima. (b) Calcule em seguida o valor esperado da coordenada radial nesse estado. (c) Interprete esses resultados em termos dos resultados de medidas efetuadas para localização do elétron no átomo.

(a) A densidade de probabilidade radial para $n = 1, l = 0$, estado fundamental, é

$$P_{10}(r) = R^*_{10}(r)R_{10}(r)r^2$$

Extraímos $R_{10}(r)$ do fator dependente de r da primeira autofunção escrita na tabela 7-2, com $Z = 1$, e obtemos

$$P_{10}(r) = e^{-r/a_0}e^{-r/a_0}r^2 = e^{-2r/a_0}r^2$$

Ignoramos a normalização (isto é, para simplificar consideramos a constante multiplicativa igual a 1) porque não tem nenhuma influência sobre o presente cálculo. Trata-se de encontrar o máximo de $P_{10}(r)$ calculando-se sua derivada em relação a r e igualando o resultado a zero. Isto é

$$\frac{dP_{10}(r)}{dr} = -\frac{2}{a_0}e^{-2r/a_0}r^2 + e^{-2r/a_0}2r$$
$$= \left(1 - \frac{r}{a_0}\right)e^{-2r/a_0}2r = 0$$

A solução desta equação é

$$1 - \frac{r}{a_0} = 0$$

ou

$$r = a_0$$

Esta é a posição do máximo da densidade de probabilidade radial.

(b) Para o cálculo do valor esperado da coordenada radial r computamos (7-29) com $n = 1, l = 0$ e $Z = 1$. Obtemos assim

$$\overline{r_{10}} = a_0\left\{1 + (1/2)\ [1]\right\} = 1{,}5a_0$$

(c) Encontramos que o valor esperado de r é ligeiramente superior ao valor de r para o qual a densidade de probabilidade radial é máxima. A razão é que a densidade de probabilidade radial é assimétrica em torno de seu máximo, de forma que existe uma pequena, mas não desprezível, probabilidade de se encontrar valores apreciavelmente grandes para r, nas medidas de localização do elétron no átomo. Então, embora a mais provável localização do elétron seja a $r = a_0$ (isto é, com o raio da órbita de Bohr para o estado fundamental), o valor médio obtido nas medidas da localização é $\overline{r} = 1{,}5a_0$. Essas características são visíveis na primeira curva da figura 7-5. ▲

EXEMPLO 7-4

No seu estado fundamental, o tamanho do átomo de hidrogênio pode ser dado pelo raio da camada $n = 1$, com $Z = 1$, isto é, $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2 \simeq 0{,}5$ A. Mostre que essa dimensão atômica básica pode ser obtida diretamente de considerações feitas a partir do princípio de incerteza.

A forma da função potencial

$$V(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

tende a provocar o colapso do átomo porque quanto menor a distância do elétron ao núcleo mais negativa se torna a energia potencial. A essa tendência se opõe o princípio de incerteza como veremos.

Se o elétron está restrito a uma região de tamanho R, qualquer componente de seu momento linear terá uma incerteza de aproximadamente

$$\Delta p = \frac{\hbar}{R}$$

Essa incerteza reflete o fato de que o momento linear de intensidade p pode ter qualquer direção e então as componentes podem ter valores que vão de $-p$ a $+p$. Portanto, a incerteza em qualquer componente do momento linear também satisfaz aproximadamente a relação

$$\Delta p = p$$

O elétron terá então uma energia cinética aproximadamente igual a

$$K = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{(\Delta p)^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$$

Vemos que a energia cinética torna-se mais positiva quando R decresce, o que se opõe à tendência da energia potencial de provocar o colapso.

Se o tamanho do átomo é R, a sua energia potencial vale aproximadamente

$$V = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

A energia total do átomo é então, aproximadamente,

$$E = K + V = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Obedecendo a tendência comum a todo sistema físico de ser o mais estável possível, o átomo ajustará seu tamanho de forma a minimizar sua energia total. A existência de um tamanho ótimo pode ser visto qualitativamente pela observação da figura 7-6, onde aparece K, V e E em função de R. (Note que R *não* é a coordenada radial; trata-se do tamanho do átomo que estamos tratando como uma variável a fim de determinarmos seu valor ótimo.) O tamanho mais energeticamente favorável será encontrado, quantitativamente, derivando-se E em relação a R e igualando-se essa derivada a zero. Isto é

$$\frac{dE}{dR} = -\frac{2\hbar^2}{2\mu R^3} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} = 0$$

Resolvendo essa equação e explicitando em relação a R

$$R = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = a_0$$

e encontra-se o tamanho que minimiza a energia total e fornece portanto o átomo mais estável.

O princípio de incerteza determina o tamanho mínimo para o átomo porque ele determina sua energia mínima. Esta é a chamada energia de ponto zero do estado fundamental, determinada pelo movimento de ponto zero. Essas idéias simples fornecem uma resposta bem satisfatória à questão da estabilidade do estado fundamental do átomo. Esse argumento se completa com a discussão que se segue ao exemplo 5-13, onde se mostra que o átomo no seu estado fundamental não irradia. ▲

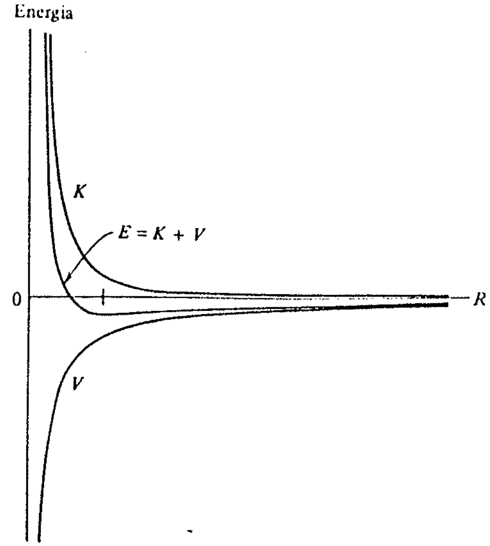


FIGURA 7-6. O comportamento qualitativo da energia cinética K, energia potencial V e energia total E do átomo de hidrogênio em função do tamanho R do átomo. Para pequenos valores de R, K aumenta mais rapidamente do que V diminui porque $K \propto 1/R^2$ enquanto $V \propto -1/R$. Para valores grande de R, K torna-se desprezível comparado com V. Resulta que E tem um mínimo para certo valor de R (indicado por um pequeno traço vertical no eixo dos R) e para este tamanho o átomo é mais estável.

A figura 7-5 mostra que os *detalhes* da estrutura da função densidade de probabilidade radial depende do valor do número quântico l. Para um dado n, a função tem um único e intenso máximo quando l assume seu máximo valor possível; máximos adicionais menos intensos aparecem internamente ao mais intenso quando l assume valores menores. Em geral, esses máximos menos intensos são pouco importantes. Existe, entretanto, uma propriedade relacionada a isso que pode ser muito importante. Uma observação atenta da figura, particularmente dos gráficos com escalas expandidas, para $n = 2, l = 0$ e $n = 2, l = 1$, mostra que só para $l = 0$ as funções densidade de probabilidade radial têm valor apreciável próximo à origem. Isto significa que somente para $l = 0$ haverá uma probabilidade apreciável de se encontrar o elétron próximo ao núcleo.

Uma outra maneira de ver esta propriedade é considerar a própria densidade de probabilidade, $\Psi^*\Psi = \psi^*\psi$. Uma inspeção das autofunções apresentadas na tabela 7-2 mostra que para valores de r pequenos em comparação com a_0/Z, quando o termo exponencial varia lentamente, a dependência radial de todas as autofunções se comporta como

$$\psi \propto r^l \qquad r \to 0 \qquad (7\text{-}30)$$

Essa dependência pode ser verificada facilmente por simples substituição de (7-30) em (7-17), a equação que determina a dependência radial de ψ. A dependência radial da densidade de probabilidade para r pequeno será então

$$\psi^*\psi \propto r^{2l} \qquad r \to 0 \qquad (7\text{-}31)$$

Conclui-se daí que o valor de $\psi^*\psi$ num pequeno volume próximo de $r = 0$ só é relativamente grande para $l = 0$ e decresce muito rapidamente com valores crescentes de l. A razão é que $r^0 \gg r^2 \gg r^4 \gg \ldots$ quando $r \to 0$.

Vemos então que existe alguma probabilidade de que o elétron se encontre próximo ao núcleo se $l = 0$, mas probabilidade muito menor disto ocorrer se $l = 1$ e ainda menos se $l = 2$, etc. . . Isto pode produzir efeitos importantes em certas circunstâncias porque a energia potencial do átomo torna-se muito grande, em valor absoluto, se o elétron estiver próximo ao núcleo. Veremos mais tarde que isso é particularmente verdadeiro para o caso dos átomos de muitos elétrons, que têm essencialmente a mesma propriedade. De fato, a dependência em r^l das autofunções, para r pequeno, tem importância predominante na estrutura dos átomos multieletrônicos. Veremos também mais tarde que o comportamento em r^l é fisicamente devido ao momento angular do átomo, que depende de l.

Vamos proceder agora ao estudo da dependência *angular* das funções densidade de probabilidade

$$\psi^*_{nlm_l}\psi_{nlm_l} = R^*_{nl}R_{nl}\Theta^*_{lm_l}\Theta_{lm_l}\Phi^*_{m_l}\Phi_{m_l}$$

De (7-19) temos

$$\Phi^*_{m_l}(\varphi)\Phi_{m_l}(\varphi) = e^{-im_l\varphi}e^{im_l\varphi} = 1$$

A densidade de probabilidade não depende portanto da coordenada φ. O comportamento tridimensional de $\psi^*_{nlm_l}\psi_{nlm_l}$ é então totalmente descrito pelo produto das grandezas $R^*_{nl}(r)R_{nl}(r) = P_{nl}(r)/r^2$ e pela grandeza $\Theta^*_{lm_l}(\theta)\Theta_{lm_l}(\theta)$, que desempenha o papel de fator de modulação direcionalmente dependente.

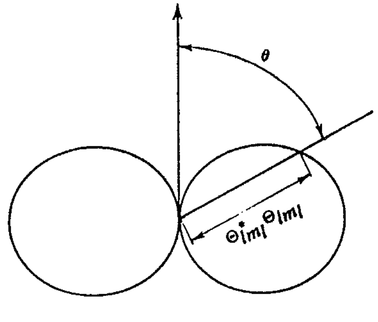


FIGURA 7-7. Um gráfico polar que determina a dependência direcional da densidade de probabilidade do átomo de um elétron.

A forma do fator $\Theta^*_{lm_l}(\theta)\Theta_{lm_l}(\theta)$ aparece convenientemente representada em termos de diagramas polares, um dos quais é visto na figura 7-7. A origem do diagrama está no ponto $r = 0$ (núcleo) e o eixo dos z é traçado ao longo da direção a partir da qual se mede o ângulo θ. A distância da origem à curva, medida no ângulo θ, é igual ao valor de $\Theta^*_{lm_l}(\theta)\Theta_{lm_l}(\theta)$ para esse ângulo. Tal diagrama pode também ser considerado como representando a dependência direcional completa de $\psi^*_{nlm_l}\psi_{nlm_l}$, visualizando-se a superfície tridimensional obtida por

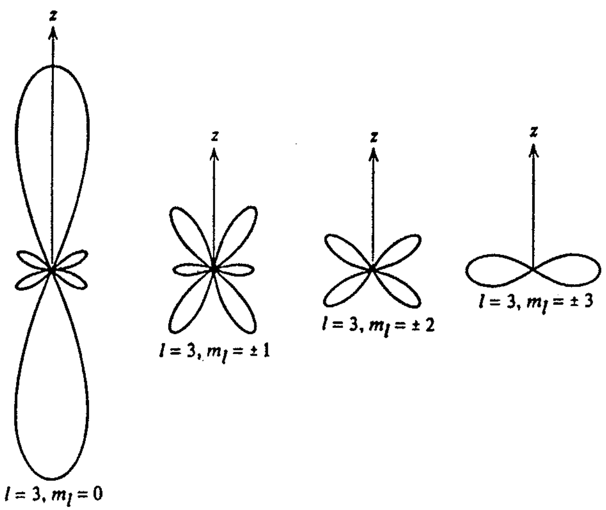


FIGURA 7-8. Diagramas polares da dependência direcional das densidades de probabilidade do átomo de um elétron, para $l = 3$; $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$.

rotação do diagrama em torno do eixo dos z de 360°, que é o intervalo de variação do ângulo φ. A distância medida da origem a um ponto da superfície, na direção especificada pelos ângulos θ e φ, é igual a $\Theta^*_{lm_l}(\theta)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi^*_{m_l}(\varphi)\Phi_{m_l}(\varphi)$ para esses valores de θ e φ.

Na figura 7-8, ilustramos um exemplo da dependência da forma de $\Theta^*_{lm_l}(\theta)\Theta_{lm_l}(\theta)$ com o número quântico m_l, com um conjunto de diagramas polares para $l = 3$ e os sete valores possíveis para m_l para este valor de l, isto é, para $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$. Observe a maneira pela qual a região de concentração de $\Theta^*_{lm_l}(\theta)\Theta_{lm_l}(\theta)$ e portanto $\psi^*_{nlm_l}\psi_{nlm_l}$, se desloca do eixo dos z para o plano perpendicular ao eixo dos z, quando o valor absoluto de m_l cresce. Alguns aspectos da dependência de $\Theta^*_{lm_l}(\theta)\Theta_{lm_l}(\theta)$ com o número quântico l estão indicados na figura 7-9 em termos de um conjunto de diagramas polares para $m_l = \pm l$ e $l = 0, 1, 2, 3, 4$. No caso $n = 1$, $l = m_l = 0$. que é o estado fundamental do átomo, $\psi^*_{nlm_l}\psi_{nlm_l}$ não depende nem de θ nem de φ e a densidade de probabilidade é esfericamente simétrica. Para os demais estados, a concentração da densidade de probabilidade no plano perpendicular ao eixo dos z, quando $m_l = \pm l$, torna-se cada vez mais nítida à medida que l cresce. A figura 7-10 é uma tentativa para superar as limitações de uma página bidimensional usando sombras para representar o aspecto tridimensional das funções densidade de probabilidade para vários estados do átomo de um elétron.

As funções densidade de probabilidade apresentadas nessas figuras geralmente têm um conjunto de superfícies esféricas e cônicas, definidas por certos valores de r e θ, sobre as quais essas funções se anulam. Essas superfícies nodais são análogas aos pontos nodais onde a densidade de probabilidade para uma partícula ligada em um potencial unidimensional se anula (veja, por exemplo, a figura 6-32). Eles são conseqüência do fato que as funções de onda para uma partícula ligada devem ser ondas estacionárias com nós fixos.

Contudo, se um conjunto de átomos de hidrogênio for isolado completamente do resto do Universo, não será possível realizar medidas físicas para localizar o elétron de cada átomo

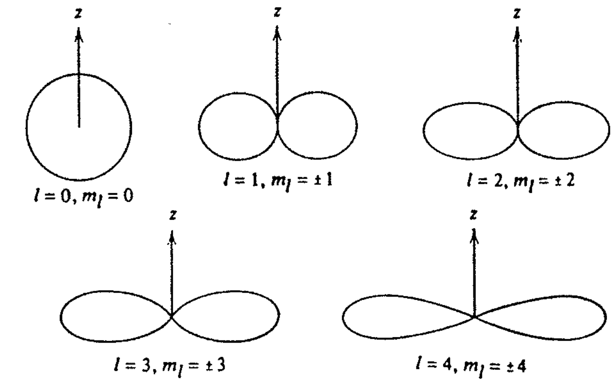


FIGURA 7-9. Diagramas polares da dependência direcional das densidades de probabilidade do elétron para $l = 0, 1, 2, 3, 4$; $m_l = \pm l$.

sabendo que todos estão num estado quântico com um conjunto particular de números quânticos n, l, m_l e portanto localizar as superfícies nodais para esse estado. Se isso fosse possível seria certamente um fato excepcional porque permitiria a determinação da direção do eixo dos z. Isto implicaria encontrar para cada átomo uma direção preferencial num espaço que deve ser esfericamente simétrico, já que o potencial coulombiano do átomo $V = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ é esfericamente simétrico. Com efeito, tal fato não ocorre porque não é geralmente possível observar nenhuma das configurações de densidade de probabilidade da figura 7-10 em medidas reais sobre átomos *livres* (isto é, átomos na ausência total de campos externos magnéticos ou elétricos). A única exceção é o estado esfericamente simétrico $n = 1, l = m_l = 0$. A razão é que, com exceção deste, cada estado é degenerado com vários outros estados de mesmo valor de n. Como a energia de átomos em estados degenerados é idêntica, não é possível experimentalmente separá-los uns dos outros com técnicas que não perturbam a densidade de probabilidade. Assim, tudo o que pode ser medido é a densidade de probabilidade média dos átomos, para todo o conjunto de estados que são degenerados entre si. Ocorre que as funções densidade de probabilidade, quando se calcula a média dessa forma, dão origem a funções esfericamente simétricas.

EXEMPLO 7-5

Calcule a média das funções densidade de probabilidade para o conjunto de estados degenerados correspondentes à energia E_2.

Temos

$$\frac{1}{4}[\psi^*_{200}\psi_{200} + \psi^*_{21-1}\psi_{21-1} + \psi^*_{210}\psi_{210} + \psi^*_{211}\psi_{211}]$$

$$= \frac{1}{128\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-Zr/a_0}\left[\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\left(\frac{1}{2}\text{sen}^2\,\theta + \frac{1}{2}\text{sen}^2\,\theta + \cos^2\theta\right)\right]$$

$$= \frac{1}{128\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-Zr/a_0}\left[\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] \quad (7\text{-}32)$$

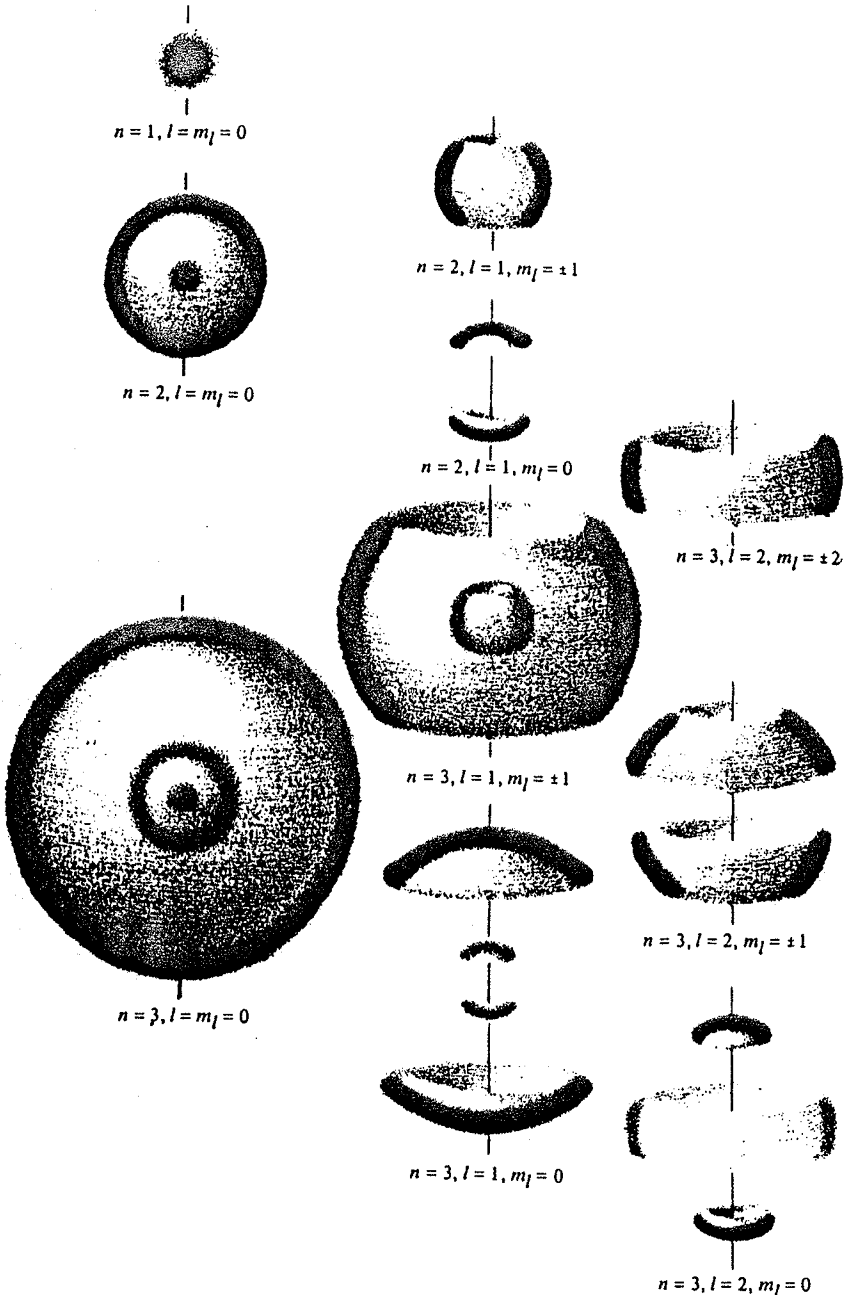


FIGURA 7-10. Uma concepção artística do aspecto tridimensional de várias funções densidade de probabilidade do átomo de um elétron. Para cada um dos desenhos o eixo dos z está representado por uma linha vertical. Se todas as densidades de probabilidade para um dado n e l forem combinadas, o resultado será esfericamente simétrico.

Essa distribuição esfericamente simétrica será o resultado de uma seqüência de medidas para localizar o elétron, num átomo de um elétron de energia total E_2. É óbvio que essa distribuição não poderá ser usada para determinar a direção do eixo dos z e portanto não haverá contradição com o fato dessa direção ter sido escolhida inicialmente de maneira totalmente arbitrária.

Observe que mesmo para cada subconjunto de estados que incluem todos os valores possíveis de m_l, para um dado valor de n e l (uma "subcamada"), a soma das densidades de probabilidade é esfericamente simétrica. Isto é, $\psi^*_{200}\psi_{200}$ é esfericamente simétrica e também $\psi^*_{21-1}\psi_{21-1} + \psi^*_{210}\psi_{210} + \psi^*_{211}\psi_{211}$ é esfericamente simétrica. Essa propriedade importante está ilustrada na figura 7-10. Será utilizada mais tarde em argumentos ligados aos átomos de muitos elétrons e núcleos. ▲

Considere, por outro lado, uma situação na qual a orientação do eixo dos z não é arbitrária porque *existe* uma direção preferencial, definida por exemplo por um campo magnético ou elétrico externo aplicado nessa direção sobre o conjunto de átomos de hidrogênio. Num campo desse tipo, os estados quânticos não são degenerados, como veremos mais tarde, e poderão ser feitas medidas de densidade de probabilidade de átomos num estado particular. Com efeito, tais medidas podem ser usadas para se determinar a direção do campo externo.

Para ajudar a compreensão do estudante, vamos recolocar as idéias discutidas acima na seguinte forma:

1. Se o comportamento de um átomo é determinado por um potencial que tem simetria esférica, como o potencial coulombiano que depende somente da *distância* do elétron ao núcleo, nenhuma das propriedades do átomo poderá selecionar qualquer *direção* particular no espaço, porque todas as direções são equivalentes.

2. Se o átomo for colocado num campo magnético ou elétrico externo, a simetria esférica fica destruída e a direção definida pelo campo externo torna-se única.

3. Quando existe uma direção única, escolhemos um dos eixos do nosso sistema de coordenadas nessa direção preferencial porque isso simplifica a descrição da situação física. Podemos escolher outras direções mas isso complica desnecessariamente a descrição matemática. (Em eletromagnetismo, por exemplo, quando se trata um fio cilíndrico, é muito conveniente tomar um dos eixos do sistema de coordenadas ao longo do eixo do cilindro.)

4. Convencionalmente, chamamos o eixo preferencial de eixo dos z. (A convenção provém provavelmente do sistema de coordenadas cilíndricas, onde o eixo em torno do qual varia a coordenada angular é chamado de eixo dos z.) Poderíamos, entretanto, chamar o eixo preferencial tanto de eixo dos x quanto eixo dos y.

5. Mesmo se não existir uma direção preferencial, porque nenhum campo externo está aplicado sobre o átomo, precisamos escolher *alguma* direção arbitrária no espaço como eixo dos z para nosso sistema de coordenadas. Mas nesse caso, o eixo dos z não é fisicamente único; trata-se meramente de um construto matemático. E portanto sua escolha não deve ter nenhuma conseqüência mensurável.

É importante notar que um campo aplicado *uniforme* só pode servir para definir para o átomo uma *única* direção privilegiada. Como indicamos, um tal campo removerá geralmente parte da degenerescência das autofunções e poderão ser medidas densidades de probabilidade que dependem do ângulo θ. Mas as densidades de probabilidade mantêm-se independentes do ângulo φ, já que $\psi^*\psi \propto \Phi^*_{m_l}(\varphi)\Phi_{m_l}(\varphi) = e^{-im_l\varphi} e^{im_l\varphi} = 1$ para todas as autofunções. Isto é, as densidades de probabilidade mantêm sua simetria axial de rotação em torno da direção do campo aplicado, como deve ser o caso.

Um campo aplicado *não uniforme* pode servir para definir direções preferenciais *adicionais*. Não é surpreendente que tais campos possam destruir a simetria de rotação axial da densidade de probabilidade de um átomo sob sua influência. Embora não tenhamos levado em conta essa possibilidade em nosso desenvolvimento, porque não precisávamos, é fácil fazê-lo se for necessário, tomando-se soluções particulares de (7-15) da forma $\Phi_{m_l}(\varphi) = \cos m_l\varphi$ ou $\Phi_{m_l}(\varphi) = \text{sen}\, m_l\varphi$, em vez da forma que utilizamos. Sem campo aplicado, ou com campo aplicado uniforme, a autofunção associada a $\cos m_l\varphi$ é degenerada com a autofunção associada a $\text{sen}\, m_l\varphi$ de forma que a medida da densidade de probabilidade dará uma combinação independente de $\varphi \propto \cos^2 m_l\varphi + \text{sen}^2 m_l\varphi = 1$, como as autofunções usadas anteriormente. Num campo aplicado não uniforme, a degenerescência poderá, contudo, ser levantada e poderão ser observadas densidades de probabilidade que não tenham simetria de rotação axial. As soluções $\Phi_{m_l}(\varphi) = \cos m_l\varphi$ e $\Phi_{m_l}(\varphi) = \text{sen}\, m_l\varphi$ são freqüentemente usadas em química porque um átomo numa molécula é atuado por um campo altamente não uniforme produzido pelos outros átomos.

Na próxima seção mostraremos que os números quânticos l e m_l estão relacionados com o módulo L do momento angular orbital do elétron e com sua componente z, L_z, pelas expressões

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$
$$L_z = m_l \hbar$$

Mencionamos isto aqui porque é um dado importante para a interpretação da dependência de $\psi^*_{nlm_l}\psi_{nlm_l}$ com l e m_l. Considere o caso $m_l = l$. Então $L_z = l\hbar$, que é quase igual a $L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$. Nesse caso o vetor momento angular deve apontar aproximadamente na direção do eixo dos z. Para um átomo de Bohr, isso significaria que a órbita do elétron estaria aproximadamente no plano perpendicular ao eixo dos z, como na figura 7-11. À medida que l cresce, o valor $l\hbar$ se aproxima de $\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$ e L_z se aproxima de L. Isto significa que o ângulo entre o vetor momento angular e o eixo dos z diminui. Em termos da descrição de Bohr, isso exige que a órbita do elétron se aproxime cada vez mais do plano perpendicular ao eixo dos z. Uma inspeção dos diagramas polares da figura 7-9 demonstrará a correspondência entre esse aspecto de $\psi^*_{nlm_l}\psi_{nlm_l}$ e a descrição de uma órbita de Bohr. Para $m_l = 0$ teremos $L_z = 0$ e o vetor momento angular deverá ser perpendicular ao eixo dos z. Num átomo de Bohr isso significa que o plano da órbita contém o eixo dos z. Alguma indicação desse comportamento pode ser vista no diagrama polar para $l = 3, m_l = 0$ da figura 7-8.

Embora haja muitos pontos onde a teoria da mecânica quântica para um átomo de um elétron corresponda de muito perto ao modelo de Bohr, existem algumas diferenças notáveis. Em ambos os tratamentos o estado fundamental corresponde ao número quântico $n = 1$ e têm mesmo valor de energia total. Mas no modelo de Bohr, o momento angular orbital para esse estado é $L = n\hbar = \hbar$, enquanto que na mecânica quântica ele vale $L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar = 0$, pois $l = 0$, quando $n = 1$. Existe uma série de evidências, a partir de medidas de espectros atômicos para o estado fundamental é a correta. Essa previsão está também de acordo com o que se obtém usando as técnicas que desenvolvemos anteriormente para o cálculo de valores esperados da energia cinética total do elétron no seu estado fundamental e da energia cinética associada com seu movimento radial. Os dois valores são idênticos, implicando que nesse estado o movimento é puramente radial. Se o modelo de Bohr fosse modificado para permitir a existência de estados de momento angular nulo, a órbita para um tal estado seria uma oscilação radial onde o elétron passaria diretamente através do núcleo e a oscilação teria uma direção qualquer no espaço. Isso corresponderia, de certa forma, a uma densidade de probabilidade ou distribuição de carga esfericamente simétrica, semelhante à que é prevista pela mecânica quântica e observada experimentalmente. É difícil, entretanto, visualizar o movimento de um elétron no estado fundamental do átomo da mecânica quântica. Isto é, é difícil fazer uma analogia com uma descrição clássica, como a descrição de Bohr. Mas essa situação não é única; é igualmente difícil visualizar o movimento de um elétron atravessando um aparelho de difração de duas fendas.

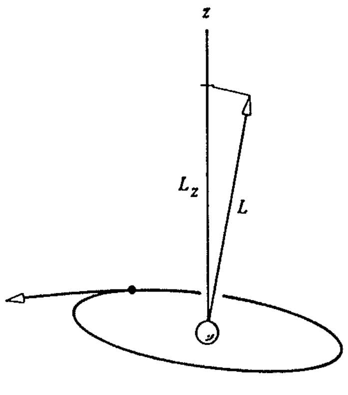


FIGURA 7-11. Uma órbita de Bohr situada num plano quase perpendicular ao eixo dos z.

7-8 MOMENTO ANGULAR ORBITAL

Vamos agora justificar as relações

$$L_z = m_l \hbar \tag{7-33}$$
$$L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar \tag{7-34}$$

entre os números quânticos m_l e l e a componente z, L_z, e o módulo L do momento angular de um elétron em seu movimento "orbital" em torno do centro do átomo. A justificação exigirá um certo esforço mas será recompensadora. Acabamos de ver que essas relações são muito úteis na interpretação da dependência angular das funções densidade de probabilidade para um átomo de um elétron. Continuando nosso estudo de física quântica, veremos que as relações de momento angular são extremamente importantes no estudo de todos os átomos (e núcleos). A razão básica disso é que na maioria das situações a componente z e o módulo do momento angular das partículas em sistemas microscópicos permanece constante. De um ponto de vista clássico, isso ocorre porque na maioria dos sistemas as partículas se movem em potenciais esfericamente simétricos que não podem exercer torques sobre as mesmas. Veremos que, de todas as grandezas usadas para descrever átomos (e núcleos), momento angular e energia total são praticamente as únicas que permanecem constantes. Uma conseqüência disso é que a maioria das experiências com tais sistemas envolve medidas de momento angular e energia total. Assim, a mecânica quântica deve ser capaz de fazer previsões tanto sobre o momento angular quanto sobre a energia total. Um outro paralelismo entre os dois é que ambos são quantizados. Em outras palavras, as relações (7-33) e (7-34), impondo que L_z e L tenham valores *precisos* $m_l\hbar$ e $\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$, são relações de quantização exatamente como a relação de quantização para a energia que impõe que a energia total E de um átomo de um elétron tenha valores precisos $-\mu Z^2 e^4/(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2$. A quantização do momento angular é certamente tão importante quanto a quantização da energia. A única razão para ela não ter aparecido antes no nosso tratamento da mecânica quântica de Schroedinger é que estávamos restritos a sistemas unidimensionais. O momento angular é obviamente a grandeza dinâmica que distingue os sistemas tridimensionais reais das idealizações unidimensionais onde ele não tem sentido.

O *momento angular* de uma partícula, em relação à origem de um dado sistema de coordenadas, é a grandeza vetorial **L** definida pela equação

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \tag{7-35a}$$

onde **r** é o vetor posição da partícula em relação à origem e **p** é o vetor momento linear da partícula. Calculando as componentes do vetor em coordenadas retangulares, é fácil mostrar

que as três componentes retangulares de **L** são

$$L_x = yp_z - zp_y$$
$$L_y = zp_x - xp_z \qquad (7\text{-}35b)$$
$$L_z = xp_y - yp_x$$

onde x, y e z são as componentes de **r**, e p_x, p_y e p_z são as componentes de **p**.

A fim de estudar a *grandeza dinâmica* momento angular em mecânica quântica, construímos os *operadores* associados. Isto é feito substituindo-se p_x, p_y e p_z pelos seus equivalentes quânticos $-i\hbar\,\partial/\partial x$, $-i\hbar\,\partial/\partial y$ e $-i\hbar\,\partial/\partial z$ segundo uma extensão tridimensional óbvia de (5-32). Assim os operadores para as três componentes do momento angular são

$$L_{x_{op}} = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$
$$L_{y_{op}} = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \qquad (7\text{-}36)$$
$$L_{z_{op}} = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Como temos de usar coordenadas esféricas, essas expressões devem ser transformadas para esse sistema de coordenadas. O Apêndice I mostra como isto pode ser feito. Os resultados são

$$L_{x_{op}} = i\hbar\left(\operatorname{sen}\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{cotg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$
$$L_{y_{op}} = i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{cotg}\theta\operatorname{sen}\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \qquad (7\text{-}37)$$
$$L_{z_{op}} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

Estaremos também interessados no quadrado do módulo do vetor momento angular **L**, definido como

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

Como aparece no Apêndice I, o operador associado em coordenadas esféricas escreve-se

$$L_{op}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \qquad (7\text{-}38)$$

O primeiro passo na dedução das equações de quantização do momento angular consiste em usar os operadores para calcular os valores esperados da componente z de **L** e o quadrado de seu módulo, para um elétron no estado quântico n, l, m_l de um átomo de um elétron. Segundo a extensão tridimensional da receita (5-34), o valor esperado para L_z é

$$\overline{L_z} = \int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} \Psi^*\, L_{z_{op}}\Psi\, r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$$

A expressão $r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$ é o elemento de volume em coordenadas esféricas e a integração é feita sobre todo o intervalo das três variáveis. Para simplificar a notação, sem que seja causa de confusão, escreveremos

$$\overline{L_z} = \int \Psi^*\, L_{z_{op}}\Psi\, d\tau$$

Aqui, $d\tau$ significa o elemento de volume tridimensional $r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$, e $\int$ significa as três integrais definidas $\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi}$. Essa notação simplificada será usada no resto desse capítulo e nos seguintes. Continuando o cálculo de $\overline{L_z}$, expressando a função de onda como um produto da autofunção pelo fator exponencial do tempo, obtemos

$$\overline{L_z} = \int e^{iE_n t/\hbar}\psi_{nlm_l}^* L_{z_{op}} e^{-iE_n t/\hbar}\psi_{nlm_l}\, d\tau$$

ou

$$\overline{L_z} = \int \psi_{nlm_l}^* L_{z_{op}}\psi_{nlm_l}\, d\tau \qquad (7\text{-}39)$$

Da mesma maneira, o valor esperado de L^2 é

$$\overline{L^2} = \int \psi_{nlm_l}^* L_{op}^2\, \psi_{nlm_l}\, d\tau \qquad (7\text{-}40)$$

Para calcular as integrais nas duas equações numeradas acima, temos primeiro de calcular $L_{z_{op}}\psi_{nlm_l}$ e $L_{op}^2\psi_{nlm_l}$.

EXEMPLO 7-6

Calcule $L_{z_{op}}\psi_{nlm_l}$, onde $L_{z_{op}} = -i\hbar\,\partial/\partial\varphi$ e ψ_{nlm_l} é uma autofunção de um átomo de um elétron. Temos

$$L_{z_{op}}\psi_{nlm_l} = -i\hbar\frac{\partial\psi_{nlm_l}}{\partial\varphi}$$

Como

$$\psi_{nlm_l} = R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$$

Obtemos

$$-i\hbar\frac{\partial\psi_{nlm_l}}{\partial\varphi} = R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\left[-i\hbar\frac{d\Phi_{m_l}(\varphi)}{d\varphi}\right]$$

Segundo (7-19)

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = e^{im_l\varphi}$$

então

$$\frac{d\Phi_{m_l}(\varphi)}{d\varphi} = im_l e^{im_l\varphi} = im_l\Phi_{m_l}(\varphi)$$

Portanto

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{nlm_l}}{\partial \varphi} = R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)[-i\hbar i m_l \Phi_{m_l}(\varphi)]$$
$$= m_l \hbar R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$$

e obtemos a resposta

$$L_{z\text{op}}\psi_{nlm_l} = m_l\hbar\psi_{nlm_l} \tag{7-41}$$

Embora não tenhamos uma expressão concisa para as funções $\Theta_{lm_l}(\theta)$, que devem ser derivadas para calcular $L^2_{\text{op}}\psi_{nlm_l}$, sabemos que essas funções satisfazem a equação diferencial (7-16). Usando esse fato, não é difícil mostrar que

$$L^2_{\text{op}}\psi_{nlm_l} = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm} \tag{7-42}$$

Utilizando (7-41) do exemplo 7-6 em (7-39), que se escreve

$$\overline{L_z} = \int \psi^*_{nlm_l} L_{z\text{op}}\psi_{nlm_l}\,d\tau$$

é trivial calcular $\overline{L_z}$. Temos

$$\overline{L_z} = m_l\hbar \int \psi^*_{nlm_l}\psi_{nlm_l}\,d\tau$$

Mas sabemos que essa integral tem valor um porque é igual à densidade de probabilidade sobre todo o espaço, isto é, a probabilidade de encontrar o elétron em algum lugar. Obtemos então

$$\overline{L_z} = m_l\hbar \tag{7-43}$$

Da mesma maneira, usamos (7-42) em (7-40), que se escreve

$$\overline{L^2} = \int \psi^*_{nlm_l} L^2_{\text{op}}\psi_{n\,m_l}\,d\tau$$

para obter

$$\overline{L^2} = l(l+1)\hbar^2 \int \psi^*_{nlm_l}\psi_{nlm_l}\,d\tau$$
$$\overline{L^2} = l(l+1)\hbar^2 \tag{7-44}$$

Comparemos os resultados dos nossos cálculos de valor esperado, (7-43) e (7-44), com as relações de quantização que estamos tentando verificar e que podem ser escritas

$$L_z = m_l\hbar \tag{7-45}$$

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \tag{7-46}$$

As primeiras são certamente consistentes com as últimas, mas não são provas ou demonstrações

das últimas. As relações de quantização estabelecem imposições mais fortes sobre os valores de L_z e L^2. Essas relações dizem que *qualquer* medida do momento angular de um elétron no estado atômico n, l, m_l dará *sempre* $L_z = m_l\hbar$ e $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ pois, nesse estado, essas grandezas têm *precisamente* os valores acima. Mas as relações de valor esperado dizem apenas que os valores indicados serão obtidos em média, isto é, quando se calcula a média dos resultados de um grande número de medidas de L_z e L^2.

Para completar a demonstração das relações de quantização basta continuar na mesma linha de cálculo. Por exemplo, calculando o valor esperado de alguma potência de L_z, seja o quadrado, L_z^2, encontra-se $\overline{L_z^2} = (m_l\hbar)^2$. Isto permite concluir imediatamente que não só L_z é igual a $m_l\hbar$ em média, isto é, $\overline{L_z} = m_l\hbar$, mas também que L_z é sempre igual a $m_l\hbar$, isto é $L_z = m_l\hbar$. Isto porque, se L_z flutuasse em torno de seu valor médio, $m_l\hbar$, não seria possível obter $\overline{L_z^2} = (m_l\hbar)^2$ porque quando se faz a média de uma potência de L_z maior do que um, dá-se mais peso às flutuações acima da média do que as flutuações abaixo da média. Para podermos prosseguir com nossa interpretação do momento angular dos átomos de um elétron, transferimos os detalhes dessa demonstração para a próxima seção. Lá obteremos também a interessante conclusão que L_x e L_y, componentes x e y do momento angular orbital, *não* obedecem a relações de quantização.

O fato de ψ_{nlm_l} não descrever um estado com componentes x e y definidas do momento angular orbital – porque essas grandezas não são quantizadas – é, do ponto de vista da mecânica clássica, bem misterioso. Segundo a lei de conservação do momento angular em mecânica clássica, o vetor momento angular orbital de um elétron que se move sob a influência de um potencial $V(r)$ esfericamente simétrico de um átomo de um elétron, num espaço livre, estará totalmente fixo, em direção e módulo, e todas as componentes do vetor terão valores definidos. Não há torques atuando no elétron. O fato desse resultado não ser válido na mecânica quântica é uma conseqüência da existência de um princípio de incerteza que impõe não ser possível conhecer com precisão total, simultaneamente, duas componentes do momento angular. Como a componente z do momento angular orbital tem o valor preciso $m_l\hbar$, a relação exige que os valores das componentes x e y sejam indefinidos. Calculando-se $\overline{L_x}$ e $\overline{L_y}$, os valores médios dessas componentes, encontra-se que ambos são zero. Assim, a orientação do vetor momento angular orbital de um elétron que se move num potencial esfericamente simétrico pode ser imaginada como variando sempre, de forma que suas compoentes x e y flutuam em torno de um valor médio nulo, enquanto sua componente z e seu módulo permanecem fixos. Esse resultado pode ser chamado de *lei de conservação do momento angular orbital da mecânica quântica.*

Muitas das propriedades do momento angular orbital podem ser convenientemente representadas por um tal *modelo vetorial*. Considere um conjunto de estados tendo um mesmo valor para o número quântico l. Para cada um desses estados, o comprimento do vetor momento angular orbital, em unidades de $\hbar$, é $L/\hbar = \sqrt{l(l+1)}$. Nas mesmas unidades, a componente z desse vetor é $L_z/\hbar = m_l$. A componente z pode ter qualquer valor inteiro de $L_z = -l$ a $L_z = +l$, dependendo do valor de m_l. O caso $l = 2$ está ilustrado na figura 7-12. A figura descreve os vetores momento angular para cada um dos cinco estados correspondentes aos cinco valores possíveis de m_l, para esse valor de l. Se, em cada um desses estados, L_x e L_y flutuam em torno de seu valor médio nulo, os vetores descrevendo os estados precessarão ao acaso em superfícies cônicas em torno do eixo dos z, satisfazendo a lei de conservação do momento angular da mecânica quântica. A orientação espacial real do vetor momento angular é conhecida com melhor precisão para os estados com $m_l = \pm l$. Mas mesmo para esses estados, persiste uma incerteza, pois o vetor pode se encontrar em qualquer lugar sobre um cone de semi-ângulo $\cos^{-1}[l/\sqrt{l(l+1)}]$. No limite clássico $L \to \infty$ e esse ângulo torna-se praticamente zero. Portanto, no limite clássico,

o vetor momento angular para os estados $m_l = \pm l$ é obrigado a ficar ao longo do eixo dos z e conseqüentemente fixo no espaço. Isso concorda com o comportamento previsto pela teoria clássica, isto é, com a lei de conservação do momento angular da mecânica clássica.

O número quântico m_l determina a orientação espacial do vetor momento angular orbital do átomo de um elétron. Portanto, num certo sentido, ele determina a orientação espacial do próprio átomo. Como o potencial coulombiano esfericamente simétrico implica que não existe nenhuma direção privilegiada no espaço no qual está situado o átomo, podemos entender

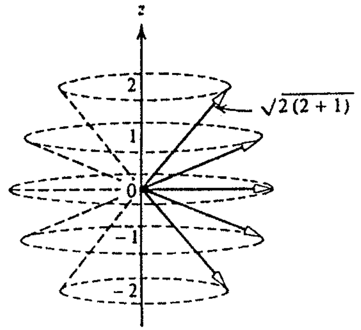


FIGURA 7-12. Representação dos vetores momento angular (medidos em unidades de ħ) para os estados possíveis com $l = 2$. Em cada estado o vetor precessiona ao acaso em torno do eixo dos z, mantendo um módulo constante e uma componente z constante.

por que a teoria prevê que a energia total do átomo não depende de m_l, que determina sua orientação. E assim podemos entender por que as autofunções são degeneradas em relação ao número quântico m_l. A energia do átomo simplesmente não depende de sua orientação no espaço vazio.

7-9 EQUAÇÕES DE AUTOVALOR

Vamos completar aqui a dedução, iniciada na seção anterior, das condições de quantização do momento angular orbital. Vamos generalizar em seguida os resultados da dedução para explicitar um aspecto interessante da teoria da mecânica quântica de Schroedinger.

Para estudar a quantização do momento angular orbital, concentramos inicialmente nossa atenção em sua componente z, L_z. Agora, se a condição de quantização da componente z (7-45) for válida, qualquer medida de L_z dará como resultado sempre o mesmo valor exato especificado por esta condição de quantização

$$L_z = m_l \hbar \tag{7-47}$$

Além disso, medidas de qualquer potência mais alta de L_z, por exemplo o quadrado L_z^2, darão sempre o mesmo valor $L_z^2 = (m_l\hbar)^2$. Conseqüentemente, o valor esperado do quadrado de L_z será simplesmente $\overline{L_z^2} = (m_l\hbar)^2$. Observe então que, como $\overline{L_z} = m_l\hbar$, teremos

$$\overline{L_z^2} = \overline{L_z}^2 \tag{7-48}$$

Isto é, o valor esperado do quadrado de L_z é igual ao quadrado do valor esperado de L_z, se a condição de quantização (7-47) for válida.

Por outro lado, se (7-47) não for válida, as medidas de L_z darão valores diferentes, sujeitos no entanto à restrição de que a média dos mesmos seja $m_l\hbar$, já que provamos em (7-43) que $\overline{L_z} = m_l\hbar$ em qualquer caso. Se os valores medidos de L_z flutuam em torno do valor médio $m_l\hbar$, o valor esperado do quadrado de L_z não será igual ao quadrado de $m_l\hbar$. A razão disso provém de que quando se calcula a média de uma potência mais alta de L_z, como seu quadrado L_z^2, dá-se muito mais peso aos casos em que L_z é maior do que $\overline{L_z}$, e muito menos peso aos casos, igualmente numerosos, em que L_z é menor do que $\overline{L_z}$. Nessa situação, $L_z^2 \neq (m_l\hbar)^2$ e então $\overline{L_z^2} \neq \overline{L_z}^2$.

A tabela 7-3 mostra um exemplo onde se aplicam as idéias discutidas acima para calcular o quadrado da média e a média dos quadrados das idades de um grupo de crianças de idades respectivamente 1, 2 e 3 anos. A observação da tabela mostra que, quando as idades são primeiramentes quadradas e depois se procede ao cálculo da média, se obtém um resultado maior do que quando se efetua primeiramente o cálculo da média e depois se eleva o resultado ao quadrado. Isso ocorrerá sempre que se calcular a média de uma potência maior do que uma das idades, quando essas flutuam. Se, no entanto, todas as crianças no grupo têm a mesma idade, igual à idade média, então não importa a ordem das operações e a média dos quadrados é igual ao quadrado das médias. Um exemplo dessa situação aparece na tabela 7-4.

TABELA 7-3. O Quadrado da Média e a Média dos Quadrados de um Conjunto de Números Flutuantes.

$A = 1, 2, 3$

$$\bar{A} = \frac{1+2+3}{3} = \frac{6}{3} = 2$$

$\bar{A}^2 = 4$

$A^2 = 1, 4, 9$

$$\overline{A^2} = \frac{1+4+9}{3} = \frac{14}{3} = 4{,}67$$

$$\Delta A \equiv \sqrt{\overline{A^2} - \bar{A}^2} = \sqrt{4{,}67 - 4} = \sqrt{0{,}67} = 0{,}82$$

TABELA 7-4. O Quadrado da Média e a Média dos Quadrados de um Conjunto de Números que não Flutuam.

$A = 2, 2, 2$

$$\bar{A} = \frac{2+2+2}{3} = \frac{6}{3} = 2$$

$\bar{A}^2 = 4$

$A^2 = 4, 4, 4$

$$\overline{A^2} = \frac{4+4+4}{3} = \frac{12}{3} = 4$$

$$\Delta A \equiv \sqrt{\overline{A^2} - \bar{A}^2} = \sqrt{4 - 4} = 0$$

Como outra ilustração dessas idéias, considere a quantidade $\Delta x = \sqrt{\overline{x^2} - \overline{x}^2}$. Como foi mencionado no exemplo 5-10, essa grandeza é usada como uma medida das flutuações que seriam observadas nas medidas da coordenada x de uma partícula. Se não existisse nenhuma flutuação, então $\overline{x^2} = \overline{x}^2$. Mas o princípio de incerteza obriga que haja flutuações em x (que serão tanto maiores quanto menores forem as flutuações no momento linear p). Resulta que $\overline{x^2} > \overline{x}^2$ e a diferença entre $\overline{x^2}$ e $\overline{x}^2$ aumenta quando aumentam as flutuações de x, e então $\sqrt{\overline{x^2} - \overline{x}^2}$ é uma medida dessas flutuações.

Fica fácil agora provar a validade da relação expressa por (7-48), $\overline{L_z^2} = \overline{L_z}^2$, e portanto também a validade da condição de quantização $L_z = m_l\hbar$ de (7-47). Para isso, usaremos duas vezes (7-41), $L_{z_{op}}\psi_{nlm_l} = m_l\hbar\psi_{nlm_l}$, para calcular $\overline{L_z^2}$. Segundo a extensão tridimensional da receita para o cálculo dos valores esperados, teremos

$$\overline{L_z^2} = \int \psi^* L_{z_{op}}^2 \psi \, d\tau$$

Ou simplesmente

$$\overline{L_z^2} = \int \psi_{nlm_l}^* L_{z_{op}}^2 \psi_{nlm_l} d\tau$$

A grandeza dinâmica L_z^2 é o produto de dois fatores da forma L_z

$$L_z^2 = L_z \cdot L_z$$

Segundo a receita do valor esperado, o operador $L_{z_{op}}^2$ construído a partir dessa grandeza dinâmica é então o produto de dois operadores da forma $L_{z_{op}}$. Portanto

$$L_{z_{op}}^2 \psi_{nlm_l} = L_{z_{op}} \cdot L_{z_{op}} \psi_{nlm_l}$$

Em outras palavras, $L_{z_{op}}^2 \psi_{nlm_l}$ significa que $L_{z_{op}}$ opera duas vezes sobre ψ_{nlm_l}. Mas segundo (7-41)

$$L_{z_{op}} \psi_{nlm_l} = m_l\hbar \psi_{nlm_l}$$

Assim, cada operação de $L_{z_{op}}$ sobre ψ_{nlm_l} dá a mesma função ψ_{nlm_l}, multiplicada por um fator constante $m_l\hbar$. Conseqüentemente, o resultado de duas operações é simplesmente o de multiplicar ψ_{nlm_l} por dois fatores $m_l\hbar$. Isto é

$$L_{z_{op}}^2 \psi_{nlm_l} = (m_l\hbar)^2 \psi_{nlm_l}$$

Sabendo isso, obtém-se imediatamente

$$\overline{L_z^2} = \int \psi_{nlm_l}^* (m_l\hbar)^2 \psi_{nlm_l} d\tau$$
$$= (m_l\hbar)^2 \int \psi_{nlm_l}^* \psi_{nlm_l} d\tau$$
$$= (m_l\hbar)^2$$
$$= \overline{L_z}^2$$

onde usamos o fato de que a integral sobre todo o espaço de $\psi_{nlm_l}^*\psi_{nlm_l}$ é igual a 1, por causa da condição de normalização. Como verificamos (7-48), completamos então nossa verificação da condição de quantização $L_z = m_l\hbar$. A demonstração da validade da condição de quantização $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ é feita de forma totalmente análoga.

Observe que essas demonstrações dependem de (7-41) e (7-42), $L_{z_{op}}\psi_{nlm_l} = m_l\hbar\psi_{nlm_l}$ e $L_{op}^2\psi_{nlm_l} = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm_l}$. Essas equações afirmam surpreendentemente que o resultado de se operar com o operador diferencial $L_{z_{op}}$ sobre a autofunção ψ_{nlm_l} do átomo de um elétron é simplesmente a multiplicação dessa autofunção pela constante $m_l\hbar$, enquanto que o resultado de se operar com o operador diferencial L_{op}^2 sobre ela é a multiplicação pela constante $l(l+1)\hbar^2$. Esses resultados não são certamente os resultados típicos obtidos quando se opera com um operador diferencial sobre uma função. Por exemplo, se operamos sobre uma função, digamos $f(x) = x^2$, com um operador diferencial d/dx, obtemos uma função muito diferente $f'(x) = 2x$. Em outro exemplo, não é difícil mostrar que o resultado de se operar sobre ψ_{nlm_l} com os operadores $L_{x_{op}}$ ou $L_{y_{op}}$ é a produção de novas funções de r, θ, φ, onde essas variáveis entram de forma bem diferente do que na função ψ_{nlm_l}. Isto é,

$$L_{x_{op}}\psi_{nlm_l} \neq (\text{const})\psi_{nlm_l} \tag{7-49}$$

$$L_{y_{op}}\psi_{nlm_l} \neq (\text{const})\psi_{nlm_l} \tag{7-50}$$

As idéais que desenvolvemos, no processo de verificação das condições de quantização do momento angular, podem ser estendidas para fornecer uma visão mais profunda da teoria de mecânica quântica de Schroedinger. Elas também podem ser usadas para levar a teorias mais sofisticadas, como a *mecânica matricial* de Heisemberg. Deixaremos esses assuntos para livros mais adiantados. Cabe dizer aqui somente que as propriedades associadas com (7-41) e (7-42) são totalmente gerais. Isto é, *sempre que a grandeza dinâmica f tem o valor exato F no estado quântico descrito pela função ψ, a função satisfaz a relação*

$$f_{op}\psi = F\psi \tag{7-51}$$

onde f_{op} é o operador correspondente a f.

Vamos mostrar também que a equação de Schroedinger independente do tempo pode ser escrita sob a forma (7-51). Para tal, consideremos a equação de Schroedinger independente do tempo em coordenadas retangulares.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + V\psi = E\psi$$

E vamos escrevê-la como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V\right]\psi = E\psi$$

Comparando (7-3) com (7-4), vemos que o colchete é simplesmente o operador e_{op} para a energia total. Assim teremos

$$e_{op}\psi = E\psi$$

Aqui E é um dos valores exatos permitidos para a energia total do sistema descrito pelo potencial V. O sistema pode ser também descrito pelo operador de energia total e_{op}.

A relação geral (7-51) é chamada de *equação de autovalor*, ψ é a *autofunção do operador* f_{op} e F é o *autovalor* correspondente. Essa terminologia é a mesma usada no caso particular da equação de autovalor para o operador energia total – isto é, no caso da equação de Schroedinger independente do tempo. O operador energia total e_{op} é chamado às vezes de *hamiltoniano*.

Essas considerações levam à importante conclusão de que, como (7-49) e (7-50) mostram que ψ_{nlm_l} não é uma autofunção dos operadores $L_{x_{op}}$ ou $L_{y_{op}}$, as grandezas dinâmicas correspondentes, L_x e L_y, não têm valores exatos no átomo de um elétron. Isto é, L_x e L_y não obedecem a condições de quantização.

QUESTÕES

1. Se um átomo de hidrogênio não estiver em repouso, mas movimentando-se livremente no espaço, como será modificada a descrição quântica do mesmo?

2. Tendo o potencial coulombiano uma forma muito mais simples em coordenadas esféricas polares, por que começamos nosso tratamento do átomo de um elétron em coordenadas retangulares?

3. Em que importante equação da física clássica aparece o operador laplaciano?

4. O resultado dos cálculos teria sido afetado se tivéssemos escolhido formas diferentes para as constantes que aparecem na separação da equação de Schroedinger independente do tempo, de um átomo de um elétron, em três equações diferenciais ordinárias?

5. Por que $\Phi(\varphi)$ deve ser unívoca? Por que isso leva à restrição de que m_l deve ser um inteiro?

6. O que ocorreria se escolhêssemos $e^{-im_l\varphi}$ como solução particular da equação de $\Phi(\varphi)$? E se escolhêssemos cos $m_l\varphi$ ou sen $m_l\varphi$?

7. Por que aparecem três números quânticos no tratamento do átomo de um elétron (sem spin)?

8. Você pode prever como seriam $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\varphi)$ se V fosse uma função de r, mas não proporcional a $-1/r$? (Esse é o caso do elétron de valência de um átomo alcalino.)

9. O que é realmente degenerescência?

10. Qual é a relação entre o tamanho do átomo de Bohr e o tamanho do átomo de Schroedinger?

11. Qual é a razão principal para que o tamanho do átomo de hidrogênio no estado fundamental tenha o valor que tem?

12. Para um átomo de um elétron no espaço livre, qual seria a conseqüência matemática de mudar a escolha da direção do eixo dos z? E a conseqüência física? E no caso do átomo estar sujeito a um campo externo, elétrico ou magnético?

13. Por que um campo uniforme, magnético ou elétrico, define somente uma única direção no espaço?

14. Como as previsões dos tratamentos de Bohr e Schroedinger para o átomo de hidrogênio (desprezando spin e outros efeitos relativísticos) se comparam, com relação à localização do elétron, sua energia total, e seu momento angular orbital?

15. Encontre uma explicação para a relação óbvia entre os últimos dois termos do operador laplaciano, em coordenadas esféricas polares, e o operador para o quadrado do módulo do momento angular orbital.

16. Usando a relação entre L e l, explique fisicamente por que $\psi^*\psi$ é muito pequeno próximo de $r = 0$, exceto quando $l = 0$.

17. Por que dizemos que para um átomo de hidrogênio no espaço livre o vetor momento angular orbital precessiona ao acaso em torno do eixo dos z (desprezando o spin)?

18. O que é a lei de conservação do momento angular orbital na mecânica quântica?

19. Toda autofunção do módulo do momento angular é também, necessariamente, autofunção da energia total? A recíproca é verdadeira?

20. Existem exemplos de equações de autovalores na física clássica? Se existem, quais são eles e o que significam?

PROBLEMAS

1. Usando a técnica de separação de variáveis, mostre que existem soluções da equação de Schroedinger tridimensional, para um potencial independente do tempo, do tipo

$$\Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z)\, e^{-iEt/\hbar}$$

onde $\psi(x,y,z)$ é uma solução da equação de Schroedinger independente do tempo.

2. Verifique que $\Phi(\varphi) = e^{im_l\varphi}$ é solução da equação para $\Phi(\varphi)$, (7-15).

3. Hidrogênio, deutério e hélio mono-ionizado são exemplos de átomos de um elétron. O núcleo do deutério tem a mesma carga do núcleo de hidrogênio e massa quase exatamente duas vezes maior. O núcleo de hélio tem carga duas vezes maior do que o núcleo de hidrogênio e massa quase exatamente quatro vezes maior. Faça uma previsão exata da razão entre as energias dos estados fundamentais desses átomos. (Sugestão: Lembre a variação na massa reduzida.)

4. (a) Determine, em elétrons-volt, as energias dos três níveis do átomo de hidrogênio, nos estados definidos por $n = 1$, 2 e 3. (b) Calcule então as freqüências, em hertz, e os comprimentos de onda, em angstrons, dos fótons que podem ser emitidos pelo átomo em transições entre esses níveis. (c) Em que região do espectro eletromagnético estão esses fótons?

5. Verifique por substituição que a autofunção ψ_{100} do estado fundamental e o autovalor E_1 desse estado satisfazem a equação de Schroedinger independente do tempo, para o átomo de hidrogênio.

6. (a) Estenda o exemplo 7-4 para obter a previsão da energia total do estado fundamental do átomo de hidrogênio, a partir do princípio de incerteza. (b) Compare com a energia prevista por (7-22).

7. (a) Calcule a posição em que a densidade radial de probabilidade é máxima, para o estado $n = 2$, $l = 1$ do átomo de hidrogênio. (b) Calcule em seguida o valor esperado da coordenada radial nesse estado. (c) Interprete o significado físico da diferença das respostas de (a) e (b). (Sugestão: Veja a figura 7-5.)

8. (a) Calcule o valor esperado $\bar{V}$ da energia potencial no estado fundamental do átomo de hidrogênio. (b) Mostre que, no estado fundamental, $E = \bar{V}/2$, onde E é a energia total. (c) Use a relação $E = K + V$ para calcular o valor esperado $\bar{K}$ da energia cinética no estado fundamental e mostre que $\bar{K} = -\bar{V}/2$. Essas relações são obtidas para qualquer estado de movimento de qualquer sistema quântico (ou clássico) com um potencial da forma $V(r) \propto -1/r$. Essas relações são às vezes denominadas *Teorema do virial*.

9. (a) Calcule o valor esperado $\bar{V}$ da energia potencial, no estado $n = 2, l = 1$, do átomo de hidrogênio. (b) Repita o cálculo para o estado $n = 2$, $l = 0$. (c) Discuta os resultados de (a) e (b), com relação ao teorema do virial do problema 8 e como eles explicam a origem da degenerescência em l.

10. Mostre por substituição que a forma $R(r) \propto r^l$ é uma solução da equação para $R(r)$, (7-17), quando $r \to 0$. (Sugestão: Despreze os termos que se tornam pequenos diante dos demais quando $r \to 0$.)

11. Mostre que, analogamente à soma do exemplo 7-5, a soma das densidades de probabilidade do átomo de hidrogênio para os estados quânticos $n = 3$ é esfericamente simétrica.

12. Mostre que $\Phi(\varphi) = \cos m_l\varphi$ e $\Phi(\varphi) = \text{sen}\, m_l\varphi$ são soluções particulares da equação para $\Phi(\varphi)$, (7-15).

13. Usando as técnicas do Apêndice I, mostre que $L_{x_{op}}$ tem a forma descrita em (7-37).

14. Prove que $L^2_{op}\,\psi_{nlm_l} = l(l+1)\hbar^2\,\psi_{nlm_l}$. (Sugestão: Use a equação diferencial satisfeita por $\Theta_{lm_l}(\theta)$, (7-16).)

15. Sabemos que $\psi = e^{ikx}$ é uma autofunção do operador energia total para o problema unidimensional de potencial nulo. (a) Mostre que também é uma autofunção do operador momento linear p_{op} e determine o autovalor do momento associado. (b) Repita para $\psi = e^{-ikx}$. (c) Interprete o significado dos resultados (a) e (b) com relação às medidas do momento linear. (d) Sabemos também que $\psi = \cos kx$ e $\psi = \text{sen}\, kx$ são autofunções do operador energia e_{op} para o potencial nulo. São elas também autofunções de p_{op}? (e) Interprete os resultados de (d).

16. Todas as quatro funções $e^{im_l\varphi}$, $e^{-im_l\varphi}$, $\cos m_l\varphi$ e $\text{sen}\, m_l\varphi$ são soluções particulares da equação para $\Phi(\varphi)$, (7-15) (veja o problema 12). (a) Determine quais são também autofunções do operador componente z do momento angular $L_{z_{op}}$. (b) Interprete seus resultados.

17. Uma partícula de massa μ está presa numa extremidade de uma barra rígida de massa desprezível e comprimento R. A outra extremidade da barra gira no plano x-y em torno de um suporte localizado na origem, e cujo eixo tem direção z. Esse "rotor rígido" bidimensional está representado na figura (7-13). (a) Escreva uma expressão para a energia total do sistema em termos de seu momento angular L. (Sugestão: Tome o valor zero para a energia potencial constante e expresse a energia cinética em termos de L.) (b) Introduzindo operadores apropriados na equação da energia, converta-a na equação de Schroedinger

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2\Psi(\varphi,t)}{\partial\varphi^2} = i\hbar\frac{\partial\Psi(\varphi,t)}{\partial t}$$

onde $I = \mu R^2$ é a inércia de rotação, ou momento de inércia, e $\Psi(\varphi,t)$ é a função de onda escrita em termos da coordenada angular φ e o tempo t. (Sugestão: Como o momento angular so tem direção z, $L = L_z$ e o operador correspondente é $L_{z_{op}} = -i\hbar\,\partial/\partial\varphi$.)

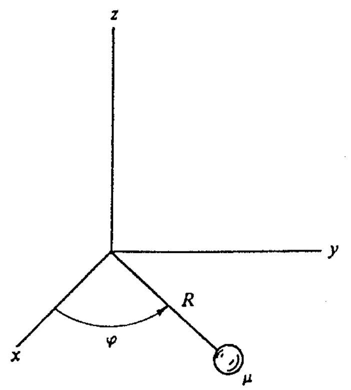


FIGURA 7-13. O rotor rígido movendo-se no plano x-y considerado no problema 17.

18. Aplicando a técnica de separação de variáveis, desdobre a equação de Schroedinger do rotor rígido do problema 17 e obtenha: (a) a equação de Schroedinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = E\Phi(\varphi)$$

e (b) a equação para a dependência temporal da função de onda

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{iE}{\hbar}T(t)$$

Nessas equações E = a constante de separação e $\Phi(\varphi)T(t) = \Psi(\varphi,t)$, a função de onda.

19. (a) Resolva a equação para a dependência temporal da função de onda obtida no problema 18. (b) Mostre então que a constante de separação E é a energia total.

20. Mostre que uma solução particular da equação de Schroedinger independente do tempo para o rotor rígido do problema 18 é $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$ onde $m = \sqrt{2IE}/\hbar$.

21. (a) Aplique a condição de univocidade à solução particular do problema 20. (b) Mostre então que os valores permitidos para a energia total E do rotor rígido quântico bidimensional são

$$E = \frac{\hbar^2 m^2}{2I} \qquad |m| = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

(c) Compare os resultados da mecânica quântica com os obtidos pela antiga teoria quântica no problema 34 do Capítulo 4. (d) Discuta por que o rotor rígido quântico bidimensional não tem energia de ponto zero. Explique por que ele não é um modelo totalmente realístico para um sistema microscópico.

22. Normalize as funções $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$ determinadas no problema 21.

23. (a) Calcule o valor esperado para o momento angular $\overline{L}$, do rotor rígido bidimensional num estado quântico típico, usando as autofunções encontradas no problema 22. (b) Calcule em seguida $\overline{L^2}$ e $\overline{L}^2$, e interprete o que implicam seus resultados sobre os valores de L que seriam obtidos numa série de medidas sobre o sistema.

8

Momentos de Dipolo Magnético, Spin e Taxas de Transição

8

Momentos de Dipolo Magnético, Spin e Taxas de Transição

8-1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo continuaremos nosso estudo do átomo de um elétron. Primeiramente discutiremos experiências que medem o momento angular orbital **L** de um elétron atômico. Essas experiências, na verdade, não medem **L** diretamente. Medem uma grandeza a ele relacionada μ_l, o momento de dipolo magnético orbital, através da interação com um campo magnético aplicado ao átomo. Vamos desenvolver a relação entre μ_l e **L** que constitui a base dessas medidas. Vamos também recordar algumas das propriedades da interação entre um dipolo magnético e um campo magnético usado nesse tipo de medidas e em outros efetuados com freqüência em física atômica, do estado sólido e nuclear.

Ao considerar os resultados das medidas dos momentos de dipolo magnético atômicos vamos descobrir um fato muito importante: os elétrons têm um momento angular intrínseco chamado spin, e um momento de dipolo magnético de spin a ele associado. O efeito do spin do elétron nos níveis de energia do átomo de um elétron será então explorado. Finalmente, vamos desenvolver um processo para o cálculo da taxa com a qual os átomos de um elétron transicionam para estados de níveis energéticos mais baixos, emitindo fótons que dão origem às suas linhas espectrais.

Neste capítulo, nosso tratamento vai utilizar uma combinação de teoria eletromagnética simples, teorias parcialmente clássicas como o modelo de Bohr e mecânica quântica. Um tratamento totalmente de mecânica quântica não será apresentado porque exige um conhecimento mais adiantado de teoria eletromagnética do que foi suposto neste livro. Esse tratamento se justifica pelo fato dos resultados concordarem com os obtidos por uma abordagem puramente de mecânica quântica. É óbvio que dispomos da justificação porque alguém se deu o trabalho de destrinchar completamente o tratamento puramente quântico.

8-2 MOMENTOS DE DIPOLO MAGNÉTICO ORBITAL

Considere um elétron de massa m e carga $-e$, movendo-se com velocidade de módulo v numa órbita circular de Bohr de raio r, como mostra a figura 8-1. (Como é convencional o uso de μ para representar o momento de dipolo magnético, não o utilizaremos aqui para representar a massa reduzida do elétron. Não haverá confusão possível, já que a acuidade inerente tanto às

experiências quanto aos cálculos não permite, em geral, fazer distinção entre a massa reduzida do elétron e a massa do elétron m.) A carga que circula numa órbita constitui uma corrente de intensidade

$$i = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r} \tag{8-1}$$

onde T é o período orbital do elétron cuja carga vale e em módulo. Mostra-se, na teoria eletromagnética elementar, que uma tal corrente produz um campo magnético equivalente, a grandes distâncias da órbita, a um campo produzido por um dipolo magnético localizado em seu centro e orientado perpendicularmente a seu plano. Para uma corrente i numa órbita de área A o módulo do *momento de dipolo magnético orbital* μ_l do dipolo equivalente é dado por

$$\mu_l = iA \tag{8-2}$$

e a direção do momento de dipolo magnético é perpendicular ao plano da órbita, no sentido indicado pela figura 8-1. A figura mostra o campo magnético produzido pelo anel de corrente.

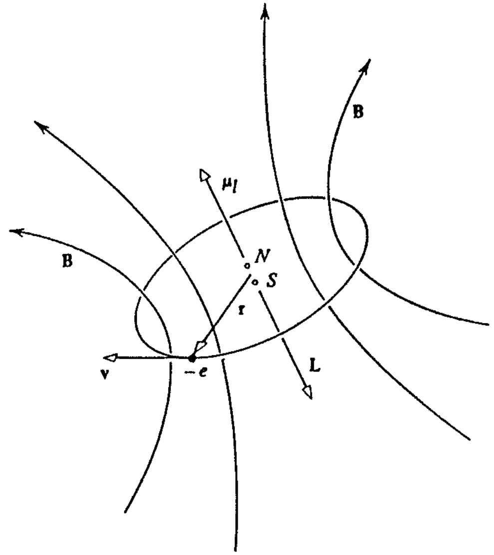


FIGURA 8-1. O momento angular orbital **L** e o momento de dipolo magnético orbital μ_l de um elétron $-e$ que se move numa órbita de Bohr. O campo magnético **B** produzido pela carga que circula aparece indicado pelas linhas curvas. O dipolo magnético fictício que produziria um campo idêntico, longe da órbita, aparece indicado por seus pólos N e S.

Ela mostra também os dois pólos fictícios de um dipolo que produziria um campo magnético idêntico ao real longe da órbita. A grandeza μ_l especifica a intensidade do dipolo magnético e é igual ao produto da intensidade dos pólos pela distância que os separa. Como o elétron tem uma carga negativa, seu momento de dipolo magnético μ_l é antiparalelo a seu momento angular orbital **L**, cujo módulo é dado por

$$L = mvr \tag{8-3}$$

e cuja direção está indicada na figura 8-1.

Calculando i de (8-1) e A de uma órbita circular de Bohr, (8-2) escreve-se

$$\mu_l = iA = \frac{ev}{2\pi r}\,\pi r^2 = \frac{evr}{2} \tag{8-4}$$

Dividindo por (8-3), obtém-se

$$\frac{\mu_l}{L} = \frac{evr}{2mvr} = \frac{e}{2m} \tag{8-5}$$

Vemos que a razão entre o módulo μ_l do momento de dipolo magnético orbital e o módulo L do momento angular orbital do elétron é uma combinação de constantes universais. Usa-se escrever essa razão como

$$\frac{\mu_l}{L} = \frac{g_l \mu_b}{\hbar} \tag{8-6}$$

onde

$$\mu_b = \frac{e\hbar}{2m} = 0{,}927 \times 10^{-23}\,\text{amp-m}^2 \tag{8-7}$$

e

$$g_l = 1 \tag{8-8}$$

A grandeza μ_b, chamada *magnéton de Bohr*, constitui uma unidade natural de medida do momento de dipolo magnético atômico. A grandeza g_l é denominada *fator g orbital*. Essa grandeza, introduzida aqui de forma aparentemente redundante, é importante para preservar a simetria com equações que serão desenvolvidas mais tarde ao se tratar casos envolvendo fatores g diferentes de um. A equação (8-5) pode ser reescrita, em termos das grandezas acima, como uma equação vetorial que especifica não só o módulo de μ_l como também sua orientação em relação à **L**. Isto é

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\frac{g_l \mu_b}{\hbar}\,\mathbf{L} \tag{8-9}$$

A razão entre μ_l e L não depende do tamanho da órbita nem da freqüência do movimento orbital. Fazendo um cálculo semelhante ao feito acima mas para uma órbita elíptica pode-se mostrar que μ_l/L é independente da forma da órbita. O fato dessa razão ser totalmente independente dos detalhes da órbita sugere, como realmente ocorre, que seu valor não depende dos detalhes da teoria mecânica usada para determiná-lo. Determinando-se μ_l a partir da mecânica quântica (o que não pode ser feito aqui porque a teoria eletromagnética necessária é muito elaborada) e dividindo-se pela expressão quântica $L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$, obtém-se o mesmo valor obtido acima para a razão entre μ_l e L. A partir daí, o estudante aceitará que as expressões quânticas corretas para a intensidade e componente z do momento de dipolo magnético orbital são

$$\mu_l = \frac{g_l \mu_b}{\hbar} L = \frac{g_l \mu_b}{\hbar} \sqrt{l(l+1)}\,\hbar = g_l \mu_b \sqrt{l(l+1)} \qquad (8\text{-}10)$$

e

$$\mu_{l_z} = -\frac{g_l \mu_b}{\hbar} L_z = -\frac{g_l \mu_b}{\hbar} m_l \hbar = -g_l \mu_b m_l \qquad (8\text{-}11)$$

O sinal menos na última equação reflete o fato do vetor μ_l ser antiparalelo ao vetor L.

Vamos recordar agora o comportamento de um momento de dipolo magnético μ_l quando este está sujeito a um campo magnético aplicado B. Na teoria eletromagnética elementar, mostra-se que o dipolo ficará submetido a um torque*

$$\tau = \mu_l \times \mathbf{B} \qquad (8\text{-}12)$$

que tenderá a alinhar o dipolo com o campo e que associado ao torque há uma energia potencial de orientação

$$\Delta E = -\mu_l \cdot \mathbf{B} \qquad (8\text{-}13)$$

EXEMPLO 8-1

Suponha que um dipolo magnético, de intensidade de momento μ_l, está alinhado paralelamente com um campo magnético externo de intensidade B. Considere que $\mu_l = 1$ magnéton de Bohr (valor típico para o momento de dipolo magnético de um átomo) e que $B = 1$ tesla (campo comumente produzido por um eletroímã razoavelmente potente). Calcule a energia necessária para girar o dipolo magnético de modo a colocá-lo antiparalelo ao campo.

Segundo (8-13), a energia potencial orientacional vale $-\mu_l B$, quando o dipolo é paralelo ao campo e $+\mu_l B$ quando o dipolo é antiparalelo ao campo. A energia necessária para girar o dipolo será então

$$2\mu_l B = 2 \times 0{,}927 \times 10^{-23}\,\text{amp-m}^2 \times 1\ \text{joule/amp-m}^2$$
$$= 1{,}85 \times 10^{-23}\,\text{joule} = 1{,}16 \times 10^{-4}\ \text{eV}$$

Embora essa energia seja muito pequena, mesmo para a escala atômica, o dipolo só poderá girar se tal valor de energia lhe for cedido. Inversamente, se o dipolo estiver originalmente alinhado antiparalelamente ao campo, ele só poderá girar para se tornar paralelo ao campo se ele puder ceder este mesmo valor de energia. ▲

A energia potencial orientacional ΔE deverá permanecer constante se, para um sistema consistindo de um momento de dipolo magnético μ_l num campo magnético B, não existir nenhum meio de dissipação de energia. Nesse caso, μ_l não poderá se orientar na direção de B. Em vez disso, μ_l vai precessionar em torno de B de forma que o ângulo entre esses dois vetores permaneça constante, bem como o módulo de ambos os vetores. O movimento de precessão é conseqüência do fato que, segundo (8-9) e (8-12), o torque que age sobre o dipolo é sempre perpendicular a seu momento angular, em total analogia com o caso do pião. A precessão e sua explicação estão ilustradas na figura 8-2. É fácil mostrar que a freqüência angular de μ_l em torno de B é dada por (veja a legenda da figura)

$$\omega = \frac{g_l \mu_b}{\hbar} \mathbf{B} \qquad (8\text{-}14)$$

* O estudante recordará que é nula a resultante das forças que atuam em um dipolo magnético colocado em um campo magnético uniforme. O torque porém é diferente de zero como (8-12) mostra. (N. do T.)

Além do valor de ω esta equação indica que o sentido de precessão é o sentido de B. Este fenômeno é conhecido como *precessão de Larmor* e ω é a *freqüência de Larmor*.

A equação (8-14) foi obtida através de um tratamento clássico. Mas um tratamento quântico leva ao mesmo resultado, isto é, os *valores esperados* das componentes perpendiculares ao campo magnético de um momento de dipolo magnético quântico variam de forma cíclica no tempo, de forma análoga às componentes perpendiculares ao campo de um momento de dipolo magnético clássico. Nas seções subseqüentes, para simplificar a discussão, vamos falar da precessão do momento de dipolo magnético quântico num campo magnético, embora devêssemos falar mais corretamente de variação cíclica dos valores esperados das componentes perpendiculares.

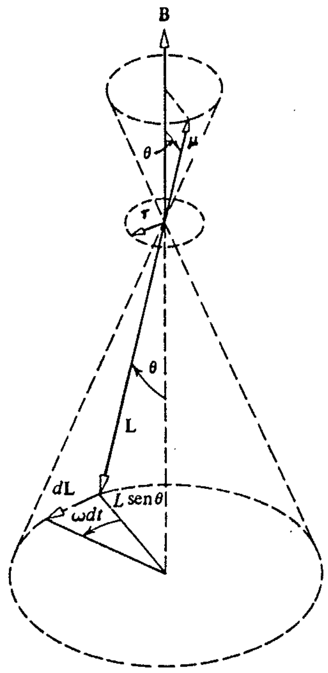


FIGURA 8-2. Um torque $\tau = \mu_l \times \mathbf{B} = -(g_l\mu_b/\hbar)\,\mathbf{L} \times \mathbf{B}$ aparece quando o momento de dipolo magnético de um átomo μ_l interage com o campo aplicado B. Esse torque dá origem a uma variação $d\mathbf{L}$ do momento angular durante o tempo dt, segundo a lei de Newton escrita sob a forma $d\mathbf{L}/dt = \tau$. A variação $d\mathbf{L}$ faz com que L precessione de um ângulo $\omega\, dt$, onde ω é a velocidade angular de precessão. Vemos do diagrama que $dL = L$ sen $\theta\ \omega\ dt$, ou $L\omega$ sen $\theta = dL/dt = \tau = (g_l\mu_b/\hbar) LB$ sen θ. Logo $\omega = g_l\mu_b B/\hbar$, como em (8-14).

Se o campo magnético for uniforme espacialmente, não haverá força resultante de *translação* agindo sobre o dipolo magnético (embora haja certamente um torque). Se o campo não for uniforme, porém, haverá uma força de translação (além do torque). O que ocorre nesse caso aparece ilustrado na figura 8-3. Essa figura mostra que um elétron descrevendo uma órbita circular com velocidade v, numa região do espaço onde o campo B é convergente, sofre a ação de uma força proporcional a $-\mathbf{v} \times \mathbf{B}$, força esta que tem sempre uma

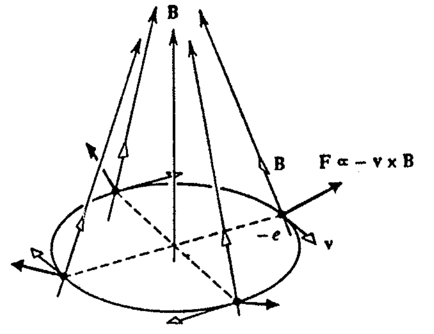


FIGURA 8-3. Numa região onde o campo aplicado B converge, um elétron se move numa órbita de Bohr com velocidade v, e o campo exerce uma força F sobre o elétron. Como a carga do elétron é negativa, F ∝ −v x B. Independente da posição do elétron na órbita, essa força tem uma componente radial, dirigida para fora, e uma componente na direção onde B é mais intenso. Numa média feita sobre uma órbita, a componente radial se cancela e a força média tem essa direção (para cima).

componente na direção onde o campo torna-se mais intenso. Esse efeito pode também ser visualizado através da analogia com um dipolo magnético fictício em um campo magnético não uniforme ou um dipolo elétrico em um campo elétrico não uniforme, como está ilustrado na figura 8-4. Usando esta analogia, é fácil mostrar que a força média que age sobre o dipolo magnético é

$$\overline{F_z} = \frac{\partial B_z}{\partial z}\mu_{l_z} \tag{8-15}$$

onde z é o eixo de coordenadas na direção do aumento da intensidade de campo e $\partial B_z/\partial_z$ é a rapidez com a qual ele cresce. Em resumo, um dipolo magnético em um campo magnético não uniforme sofre um torque, que produz uma precessão, e sofre uma força que produz um deslocamento.

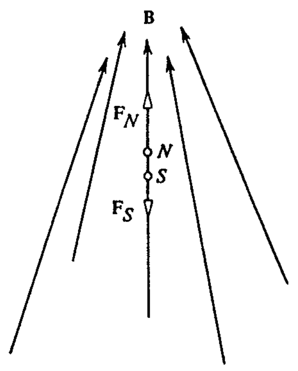


FIGURA 8-4. As forças F_N e F_S agem nos pólos do dipolo magnético fictício, equivalente ao elétron em órbita circular da figura 8-3, situado numa região onde o campo aplicado B é convergente. Como F_N é mais intensa do que F_S, a força resultante atuando sobre o dipolo tem a direção onde B torna-se mais intenso. Essa situação talvez seja familiar para o estudante no caso em que o campo e o momento de dipolo são elétricos e não magnéticos.

8-3 A EXPERIÊNCIA DE STERN-GERLACH E O SPIN DO ELÉTRON

Em 1922, Stern e Gerlach mediram os valores possíveis do momento de dipolo magnético de átomos de prata enviando um feixe desses átomos através de um campo magnético não uniforme. A figura 8-5 mostra um desenho do aparelho utilizado para tal fim. Forma-se um feixe de átomos neutros pela evaporação de prata num forno. O feixe é colimado por um diafragma e entra num ímã. A seção reta do ímã mostra que ele produz um campo que aumenta de intensidade na direção z, definida na figura, que também é a direção do campo magnético no feixe. Como os átomos são neutros, a única força resultante que age sobre eles é a força $\overline{F_z}$ prevista em (8-15), e que é proporcional a μ_{l_z}. A força sendo proporcional a μ_{l_z}, cada átomo será defletido de uma quantidade proporcional a μ_{l_z}, quando passar através do campo. O feixe é então *analisado* em componentes, segundo os valores diferentes de μ_{l_z}. Os átomos defletidos colidem contra uma placa metálica, sobre a qual se condensam deixando uma marca visível.

Se o vetor momento magnético orbital do átomo vale, em módulo μ_l, então classicamente a componente z dessa grandeza, μ_{l_z}, pode ter qualquer valor desde $-\mu_l$ até $+\mu_l$. A razão é que classicamente o átomo pode ter qualquer orientação em relação ao eixo dos z e isso também será verdade para seu momento angular orbital e seu momento de dipolo magnético. A previsão da mecânica quântica, resumida em (8-11), é que μ_{l_z} só poderá ter os valores *discretos quantizados*

$$\mu_{l_z} = -g_l \mu_b m_l \tag{8-16a}$$

onde m_l é um dos inteiros

$$m_l = -l, -l+1, \ldots, 0, \ldots, +l-1, +l \tag{8-16b}$$

Assim, a previsão clássica é que o feixe defletido irá se espalhar numa banda contínua, correspondente a uma distribuição contínua de valores de μ_{l_z}. A previsão da mecânica quântica é que o feixe defletido irá se separar em várias componentes discretas. Além disso, a previsão da mecânica quântica é que isso deverá ocorrer para todas as orientações do ímã analisador. Isto é, o ímã vai atuar essencialmente como um dispositivo de medida que investigará a quantização da componente do momento de dipolo magnético na direção do eixo dos z, direção esta defi-

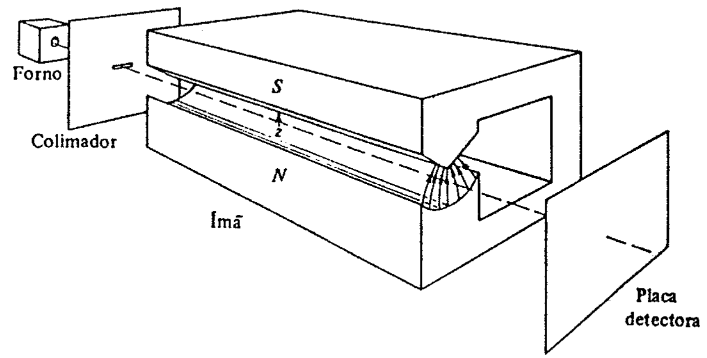
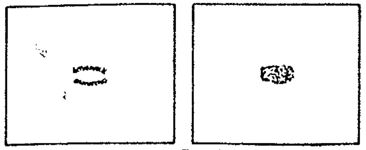


FIGURA 8-5. Aparelho de Stern-Gerlach. O campo entre os dois pólos do ímã aparece indicado pelas linhas de campo desenhadas em uma das extremidades do ímã. A intensidade do campo aumenta na direção z positiva (para cima).



Observada Prevista classicamente

FIGURA 8-6. Configuração da deflexão registrada na placa detectora de uma experiência de Stern-Gerlach de medida da componente z do momento de dipolo magnético de átomos de prata. A deflexão máxima ocorre no centro do feixe porque os átomos aí situados passam pela região de gradiente de campo $\partial B_z/\partial z$ máximo. A configuração observada consiste de duas componentes discretas devidas à quantização espacial. Segundo a previsão clássica deveria ser observada uma banda contínua.

nida pelo campo criado pelo ímã. Mas como, segundo a mecânica quântica, μ_{l_z} deve ser quantizado para qualquer escolha da direção z, pois L_z é quantizado para qualquer escolha dessa direção, dever-se-á obter o mesmo resultado para todas as posições do ímã analisador.

Stern e Gerlach descobriram que o feixe de átomos de prata era separado em duas componentes discretas, uma sendo desviada na direção de z positivo e a outra na direção de z negativo. A figura 8-6 mostra uma configuração típica observada na placa de detecção. Eles observaram também que esses resultados eram obtidos independentemente da escolha da direção z. Repetiu-se a experiência com vários outros tipos diferentes de átomos, e em cada caso investigado observou-se que o feixe defletido se dividia em dois ou mais componentes discretos. Esses resultados são, *qualitativamente*, demonstrações experimentais diretas da quantização da componente z dos momentos de dipolo magnético dos átomos e, portanto, de seus momentos angulares. Em outras palavras, as experiências mostraram que a orientação espacial dos átomos é quantizada. O fenômeno é denominado *quantização espacial.*

Mas os resultados da experiência de Stern-Gerlach não estão *quantitativamente* de acordo com (8-16a) e (8-16b), equações que resumiam as previsões da teoria que desenvolvemos. Segundo essas equações, o número de valores possíveis de μ_{l_z} é igual ao número de valores possíveis de m_l, isto é, $2l + 1$. Como l é um inteiro, esse é sempre um número ímpar. Além disso, para qualquer valor de l, um dos valores possíveis de m_l é o valor zero. O fato do feixe de átomos de prata se dividir em somente duas componentes, ambas sendo desviadas, indica, portanto, que ou há algo errado com a teoria de Schroedinger do átomo ou então a teoria está incompleta.

A teoria não está errada (veremos mais tarde que os átomos têm momento angular orbital e momentos de dipolo magnético com as propriedades previstas); mas, tal como ela foi apresentada, a teoria de Schroedinger do átomo está *incompleta*. Isto ficou ainda mais claramente demonstrado pela experiência realizada em 1927 por Phipps e Taylor, que usaram a técnica de Stern-Gerlach com um feixe de átomos de hidrogênio. Essa experiência é particularmente significativa porque os átomos contêm um só elétron e nesse caso a teoria que desenvolvemos faz previsões sem ambigüidade possível. Como os átomos do feixe estão no estado fundamental, devido à temperatura relativamente baixa do forno, a teoria prevê que o número quântico l tem valor $l = 0$. Há, portanto, um único valor possível para m_l, explicitamente $m_l = 0$, e esperamos que o feixe não será afetado pelo campo magnético, já que μ_{l_z} será nulo. Phipps e Taylor, no entanto, observaram que o feixe se separa em duas componentes, defletidas simetricamente em relação à direção inicial do feixe. Existe, portanto, certamente algum momento de dipolo magnético no átomo que não foi levado em consideração.

Uma possibilidade seria o momento de dipolo magnético associado ao movimento de cargas no núcleo. Um tal momento de dipolo seria da ordem de $e\hbar/2M$, onde M é a massa do

próton. Mas o momento de dipolo magnético medido experimentalmente, a partir do grau de separação dos feixes, é da ordem de $\mu_b = e\hbar/2m$, onde m é a massa do elétron, isto é, cerca de 2000 vezes maior. O núcleo, portanto, não pode ser responsável pelo momento de dipolo magnético observado. Sua origem deve estar ligada ao elétron.

Somos então levados a fazer algumas hipóteses razoáveis, corroboradas por outras evidências a serem discutidas brevemente. Vamos supor que o elétron tem um momento de dipolo magnético μ_s intrínseco (inerente), conseqüência da existência de um momento angular intrínseco S, denominado *spin*. De um ponto de vista clássico, podemos imaginar, sem muito rigor, o elétron produzindo o campo magnético de um dipolo magnético por causa da corrente associada à sua carga girando em um movimento de rotação em torno de si mesmo. Suporemos também que a intensidade S e a componente S_z do *momento angular de spin* estão associadas a dois números quânticos, s e m_s, através de relações de quantização idênticas às do momento angular orbital. Isto é,

$$S = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar \tag{8-17}$$

$$S_z = m_s \hbar \tag{8-18}$$

(Observe que S_x e S_y não são quantizadas, como ocorre com L_x e L_y.) Vamos também admitir que a relação entre o *momento de dipolo magnético de spin* e o momento angular de spin tem a mesma forma do que no caso orbital. Isto é,

$$\mu_s = -\frac{g_s \mu_b}{\hbar} S \tag{8-19}$$

$$\mu_{s_z} = -g_s \mu_b m_s \tag{8-20}$$

A grandeza g_s é denominada *fator g de spin.*

Da observação experimental que o feixe de átomos de hidrogênio se separa em duas componentes defletidas simetricamente, é claro que μ_{s_z} só pode admitir dois valores, iguais em valor absoluto e de sinais opostos. Fazendo a suposição final de que os valores possíveis de m_s diferem de uma unidade e variam de $-s$ a $+s$, como ocorre com os números quânticos m_l e l do momento angular orbital, poderemos concluir que os dois valores possíveis de m_s são

$$m_s = -1/2, +1/2 \tag{8-21}$$

e que s tem o valor único

$$s = 1/2 \tag{8-22}$$

Pela medida da separação dos feixes dos átomos de hidrogênio, é possível determinar a força resultante $\overline{F_z}$ exercida sobre os mesmos ao atravessarem o campo magnético. Por analogia com (8-15) e (8-20), teremos $\overline{F_z} = -(\partial B_z/\partial z)\mu_b g_s m_s$. Como μ_b é conhecido e $\partial B_z/\partial z$ pode ser medido, a experiência determina o valor da grandeza $g_s m_s$. Dentro da precisão experimental, encontrou-se que $g_s m_s = \pm 1$. Como concluímos que $m_s = \pm 1/2$, teremos

$$g_s = 2 \tag{8-23}$$

Essas conclusões foram confirmadas por muitas experiências diferentes. Por exemplo, no *efeito Zeeman*, aplica-se um campo magnético externo uniforme a uma assembléia de átomos e medem-se as energias potenciais devido às orientações dos momentos de dipolo magnético dos átomos no campo externo. Como será discutido detalhadamente no Capítulo 10, isto é feito pela medida da separação das linhas espectrais emitidas quando os átomos decaem de algum nível de energia excitado para o estado fundamental. O desdobramento da linha ocorre por que os próprios níveis se desdobram em função dos diferentes valores assumidos pela energia potencial orientacional dos átomos. Um exemplo simples é o efeito Zeeman para átomos de hidrogênio. No estado fundamental, esses átomos não têm momento angular orbital e, portanto, não possuem momento de dipolo magnético orbital. Mas as medidas mostram que o nível de energia do estado fundamental desses átomos é desdobrado, pelo campo magnético aplicado, em duas componentes, dispostas simetricamente de um lado e de outro do nível de energia do estado fundamental na ausência de campo. Esse desdobramento reflete os dois valores possíveis para a energia potencial orientacional

$$\Delta E = -\mu_s \cdot \mathbf{B} = -\mu_{s_z} B$$
$$= g_s \mu_b m_s B$$
$$= \pm g_s \mu_b B/2$$

onde o eixo dos z é tomado na direção do campo aplicado. O fato do nível ser desdobrado simetricamente em duas componentes confirma a conclusão de que $m_s = \pm 1/2$ e a medida da intensidade do desdobramento confirma a conclusão de que $g_s = 2$.

Medidas espectroscópicas recentes de Lamb, usando técnica extremamente precisa, mostrou que na verdade $g_s = 2{,}00232$. Em quase todas as situações é contudo bastante correto dizer simplesmente que o fator g de spin do elétron é duas vezes maior do que seu fator g orbital; isto é, o momento de dipolo magnético de spin em relação ao momento angular de spin é duas vezes maior do que o momento de dipolo magnético orbital em relação ao momento angular orbital. Por outro lado, μ_s e **S** são antiparalelos, exatamente como μ_l e **L**, porque a orientação relativa de cada par de vetores depende somente do fato do elétron ter carga negativa.

EXEMPLO 8-2

Um feixe de átomos de hidrogênio, emitido por um forno funcionando à temperatura $T = 400$ K, é enviado através de um ímã de Stern-Gerlach de comprimento $X = 1$ m. Os átomos estão sujeitos a um campo magnético com um gradiente de 10 tesla/m. Calcule a deflexão transversa de um átomo típico em cada uma das duas componentes do feixe, devido à força exercida sobre seu momento de dipolo magnético de spin, no ponto onde o feixe sai do ímã.

Nessa temperatura, os átomos estão no estado fundamental e não têm momento angular orbital ou momento de dipolo magnético orbital. Eles têm, tipicamente, energia cinética $(3/2)kT$, onde k é a constante de Boltzmann. Eles são submetidos a uma força transversa dada por (8-15) e (8-20)

$$F_z = -\frac{\partial B_z}{\partial z} \mu_b g_s m_s$$

Como $g_s m_s = \pm 1$, teremos

$$F_z = \pm \frac{\partial B_z}{\partial z} \mu_b$$

A velocidade longitudinal típica v_x de um átomo de massa M atravessando o ímã pode ser determinada escrevendo

$$\frac{1}{2} M v_x^2 = \frac{3}{2} kT$$

Então

$$v_x = \sqrt{\frac{3kT}{M}}$$

O tempo t durante o qual o átomo está sujeito à força transversa ao atravessar o ímã de comprimento X será

$$t = \frac{X}{v_x} = \frac{X}{\sqrt{\dfrac{3kT}{M}}} = X \sqrt{\frac{M}{3kT}}$$

Em conseqüência da força eles adquirem uma aceleração transversa $a_z = F_z/M$, e sofrem portanto uma deflexão

$$Z = \frac{1}{2} a_z t^2 = \frac{1}{2} \frac{F_z}{M} \frac{X^2 M}{3kT}$$

$$= \pm \frac{\dfrac{\partial B_z}{\partial z} \mu_b X^2}{6kT}$$

$$= \pm \frac{10 \text{ tesla/m} \times 0{,}927 \times 10^{-23} \text{ amp-m}^2 \times 1 \text{ m}^2}{6 \times 1{,}38 \times 10^{-23} \text{ joule/K} \times 400 \text{ K}}$$

$$= \pm 2{,}8 \times 10^{-3} \text{ m}$$

A distância que separa as duas componentes é maior do que meio centímetro e muito fácil, portanto, de ser observada. ▲

A idéia do spin do elétron foi introduzida algum tempo antes do trabalho de Phipps e Taylor. Na frase final de um artigo científico sobre o espalhamento de raio X por átomos, publicado em 1921, Compton escreveu: "Posso concluir então que o próprio elétron, girando em torno de si como um pequeno giroscópio, é provavelmente a última partícula magnética". Tratava-se na verdade mais de uma especulação do que uma conclusão e Compton, aparentemente, nunca levou-a adiante.

O mérito da introdução do spin do elétron é geralmente atribuído a Goudsmit e Uhlenbeck. Em 1925, como estudantes de pós-graduação, estavam tentando entender por que certas linhas do espectro ótico do hidrogênio e de átomos alcalinos são compostas de pares de linhas muito próximas. Isto constitui a *estrutura fina*, tratada por Sommerfeld em termos do modelo de Bohr e interpretada como sendo devida ao desdobramento dos níveis de energia atômicos causada por uma contribuição pequena (cerca de uma parte em 10^4) à energia total, da variação relativística da massa do elétron com a velocidade (veja seção 4-10). Os resultados de Sommerfeld estavam em bom acordo numérico com a estrutura fina observada para o hidrogênio. A situação, porém, não era tão satisfatória no caso dos átomos alcalinos. Nesses átomos, o elétron

L e que também o vetor campo magnético tem a mesma direção do vetor momento angular orbital. Com esse resultado poderemos expressar a energia de interação spin-órbita (8-25) como

$$\Delta E = \frac{g_s \mu_b}{2emc^2 \hbar} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$$

Substituindo-se g_s e μ_b por seus valores, obtém-se

$$\Delta E = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \qquad (8\text{-}27)$$

Esta equação foi deduzida pela primeira vez por Thomas em 1926, que usou como nós uma combinação do modelo de Bohr, mecânica quântica de Schroedinger e cinemática relativística. Contudo, ela está totalmente de acordo com os resultados da mecânica quântica relativística de Dirac. Ela é importante tanto na teoria dos átomos de muitos elétrons quanto nos átomos de um elétron. Além disso, uma equação semelhante é básica para a compreensão da teoria da estrutura dos núcleos, como veremos mais tarde.

EXEMPLO 8-3

Determine o valor da energia potencial orientacional ΔE para o estado $n = 2$, $l = 1$ do átomo de hidrogênio e verifique se é da mesma ordem de grandeza da estrutura fina observada nos níveis de energia correspondentes. (Não existe energia spin-órbita no estado $n = 1$, pois neste caso o único valor possível para l é $l = 0$, o que significa $L = 0$.)

O potencial vale

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} r^{-1}$$

Então

$$\frac{dV(r)}{dr} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} r^{-2}$$

e

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$$

O valor de $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ é aproximadamente $\hbar^2$ pois cada um desses vetores momento angular tem intensidade aproximadamente igual a $\hbar$. O valor esperado de $1/r^3$ para o estado $n = 2$ vale aproximadamente $1/(3a_0)^3$. Então

$$|\Delta E| \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2m^2c^2} \frac{1}{3^3} \frac{m^3e^6}{(4\pi\epsilon_0)^3\hbar^6} \hbar^2 = \frac{me^8}{54 \times (4\pi\epsilon_0)^4 c^2 \hbar^4}$$

$$= \frac{(9 \times 10^9 \text{ N-m}^2/\text{C}^2)^4 \times 9 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (1{,}6 \times 10^{-19} \text{ C})^8}{54 \times (3 \times 10^8 \text{ m/s})^2 \times (1{,}1 \times 10^{-34} \text{ J-s})^4}$$

$$\sim 10^{-23} \text{ J} \sim 10^{-4} \text{ eV}$$

Como $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ pode ser tanto positivo quanto negativo, dependendo da orientação relativa dos dois vetores, a separação em energia vale grosso modo 2×10^{-4} eV.

Comparando com a energia do nível $n = 2$, $l = 1$ do hidrogênio, $E_2 = -3{,}4$ eV, vemos que a razão entre a separação em energia prevista e a energia do nível, $|\Delta E/E|$, vale cerca de uma parte em 10^4. Isso

está em acordo razoável com a separação necessária para explicar a estrutura fina das linhas do espectro do hidrogênio associadas a esse nível, como foi discutido na seção 4-10, e fornece alguma confirmação da teoria que desenvolvemos. Uma comparação mais detalhada da teoria com a experiência será feita em breve. ▲

EXEMPLO 8-4

Calcule a intensidade do campo magnético $\mathbf{B}$ que age sobre o momento de dipolo magnético de spin do elétron do exemplo 8-3.

De uma equação análoga a (8-13), temos $\Delta E = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}$. Então

$$|\Delta E| \sim \mu_s B$$

onde

$$\mu_s \sim \mu_b \sim 10^{-23} \text{ amp-m}^2$$

Portanto

$$B \sim \frac{10^{-23} \text{ joule}}{10^{-23} \text{ amp-m}^2} \sim 1 \text{ tesla}$$

Isto equivale aproximadamente ao campo magnético de um eletroímã operando no limite onde se saturam os pólos de ferro do mesmo. O momento de dipolo magnético de spin do elétron está assim sujeito a um campo magnético intenso porque move-se em alta velocidade através do campo elétrico intenso que cerca o núcleo. ▲

8-5 MOMENTO ANGULAR TOTAL

Se não existisse interação spin-órbita, os momentos angulares orbital e de spin, **L** e **S** de um elétron atômico seriam independentes um do outro e então obedeceriam independentemente a lei de conservação de momento angular da mecânica quântica discutida na seção 7-8. Isto é, quando um átomo sem interação spin-órbita está no espaço livre, não existirão torques agindo sobre **L** ou **S** e assim ambos esses vetores precessariam aleatoriamente em torno do eixo dos z mantendo constantes suas intensidades e componentes, L, L_z, S, S_z. Esses valores constantes são os especificados pelos números quânticos l, m_l, s, m_s.

No entanto *existe* uma interação spin-órbita. Isto é, um campo magnético interno forte, cuja orientação é dada por **L**, atua sobre o elétron atômico e produz um torque sobre seu momento de dipolo magnético de spin, cuja orientação é dada por **S**. Como no caso da precessão

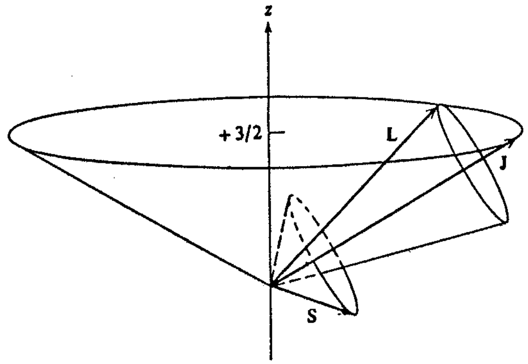


FIGURA 8-8. Os vetores momento angular **L**, **S** e **J** para um caso típico de um estado com $l = 2$, $j = 5/2$, $m_j = 3/2$. Os vetores **L** e **S** precessam uniformemente em torno de sua soma **J**, enquanto **J** precessa aleatoriamente em torno do eixo dos z.

de Larmor, da seção 8-2, o torque não muda a intensidade de **S**. Tampouco a reação ao torque agindo sobre **L** muda sua intensidade. Mas o torque força um acoplamento entre **L** e **S** fazendo a orientação de um depender da orientação do outro. Em conseqüência, esses vetores momentos angulares descrevem um movimento diferente do que realizariam se não houvesse uma interação spin-órbita. Eles precessionam em torno de sua soma em vez de precessionarem em torno do eixo dos z. Por não precessionarem em torno do eixo dos z, as componentes z, L_z e S_z, desses vetores, não têm valores constantes.

Essa situação está ilustrada na figura 8-8, onde **L** e **S** aparecem precessionando devido ao acoplamento spin-órbita. O movimento desses vetores é complexo, mas não muito complexo, pois eles se movem de forma que sua soma, o *momento angular total* **J**, satisfaça a lei de conservação do momento angular em mecânica quântica. Isto é, se o átomo estiver no espaço livre, sem que haja torques agindo sobre ele, seu momento angular total

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{8-28}$$

mantém uma intensidade constante J e uma componente J_z também constante, enquanto suas componentes J_x e J_y flutuam em torno de zero. Os vetores **L** e **S** precessam em torno de sua soma e suas componentes na direção de **J** permanecem constantes de forma que J seja constante. Simultaneamente, **J** precessa em torno do eixo dos z, mantendo uma componente constante J_z. Ao continuarmos nosso estudo sobre os átomos, veremos que o momento angular total é muito útil pelo fato de sua intensidade e componente z terem um comportamento simples. Isto é particularmente verdadeiro para o caso dos átomos multieletrônicos onde os vários momentos angulares, orbitais e de spin, que compõem o momento angular total, têm comportamentos muito complicados.

Usando técnicas semelhantes às utilizadas na seção 7-8 para estudar as propriedades do momento angular orbital, mostra-se que a intensidade e a componente z do momento angular total **J** são especificadas por dois números quânticos j e m_j, de acordo com as condições usuais de quantização

$$J = \sqrt{j(j+1)}\,\hbar \tag{8-29}$$

e

$$J_z = m_j \hbar \tag{8-30}$$

Os valores possíveis para o número quântico m_j são, como seria esperado

$$m_j = -j, -j+1, \ldots, +j-1, +j \tag{8-31}$$

Podemos determinar os valores possíveis para o número quântico j utilizando a componente z de (8-28) que define **J**. Assim teremos

$$J_z = L_z + S_z$$

isto é

$$m_j \hbar = m_l \hbar + m_s \hbar$$

ou

$$m_j = m_l + m_s \tag{8-32}$$

Como o maior valor possível de m_l é l e o maior valor possível de m_s é $s = 1/2$, o maior valor possível de m_j será

$$(m_j)_{\text{máx}} = l + 1/2$$

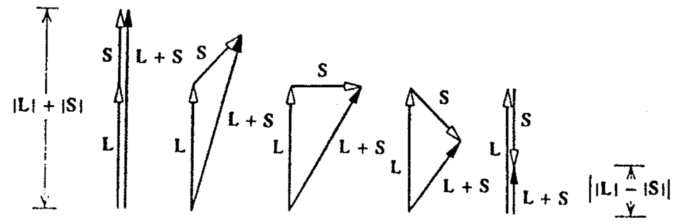


FIGURA 8-9. Diagramas vetoriais que mostram que para quaisquer dois vetores **L** e **S**, a intensidade |**L** + **S**| de sua soma é sempre pelo menos tão grande quanto o valor da diferença de suas intensidades, ||**L**| − |**S**||. O caso onde |**L**| > |**S**| aparece ilustrado aqui. O leitor poderá mostrar em outro diagrama que a conclusão é a mesma se |**L**| < |**S**|.

Segundo (8-31), este é também o maior valor possível de j. Como os demais números quânticos de momento angular, os valores possíveis de j diferem por números inteiros. Esses valores devem ser portanto membros da série decrescente

$$j = l + 1/2,\ l - 1/2,\ l - 3/2,\ l - 5/2, \ldots$$

Para determinar onde termina a série, podemos usar a desigualdade vetorial

$$|\mathbf{L} + \mathbf{S}| \geq ||\mathbf{L}| - |\mathbf{S}||$$

cuja validade poderá ser comprovada pelo leitor por simples observação da figura 8-9. Escrevendo **L** + **S** como **J**, teremos da desigualdade

$$|\mathbf{J}| \geq ||\mathbf{L}| - |\mathbf{S}||$$

ou

$$\sqrt{j(j+1)}\,\hbar \geq |\sqrt{l(l+1)}\,\hbar - \sqrt{s(s+1)}\,\hbar|$$

A partir daí, podemos mostrar sem dificuldade que como $s = 1/2$, existem geralmente dois membros da série que satisfazem a desigualdade. Eles são

$$j = l + 1/2,\ l - 1/2 \tag{8-33a}$$

É ainda mais óbvio que se $l = 0$, existe um único valor possível para j, explicitamente

$$j = 1/2 \qquad \text{se } l = 0 \tag{8-33b}$$

O resultado das equações que fornecem os valores possíveis para os números quânticos m_j e j pode ser representado em termos das regras de adição vetorial, construindo-se um conjunto de vetores cujos comprimentos são proporcionais aos valores dos números quânticos, l, s e j. O exemplo a seguir ilustra essa idéia.

EXEMPLO 8-5

Enumere os valores possíveis dos números quânticos j e m_j, para estados onde $l = 2$ e, obviamente, $s = 1/2$.

Segundo (8-33a), os dois valores possíveis de j são 5/2 e 3/2. De acordo com (8-31), para $j = 5/2$, os valores possíveis de m_j são $-5/2$, $-3/2$, $-1/2$, $1/2$, $3/2$ e $5/2$. A mesma equação impõe que para $j = 3/2$, os valores possíveis de m_j são $-3/2$, $-1/2$, $1/2$ e $3/2$. Diagramas vetoriais para esse caso aparecem na figura 8-10. Uma simples inspeção da figura torna óbvia sua interpretação. ▲

Diagramas vetoriais do tipo apresentado na figura 8-10 representam somente as regras de adição dos *números quânticos* l e s para se obter os valores possíveis dos números quânticos j e m_j. Se a relação entre a intensidade de um vetor momento angular, como L, e seu número quântico associado fosse $L = l\hbar$, em vez de $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$, então esses diagramas representariam também a adição desses *momentos angulares* **L** e **S** para se obter o momento angular **J** e sua componente z, J_z. Como essa relação é aproximadamente válida, tais diagramas são às vezes

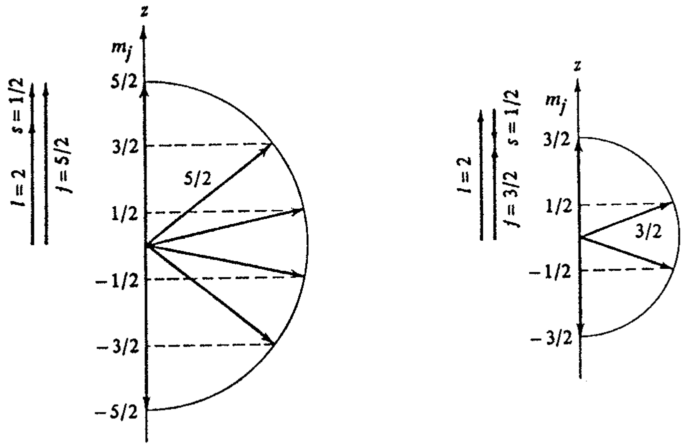


FIGURA 8-10. Diagramas vetoriais representando as regras de adição dos números quânticos $l = 2$ e $s = 1/2$ para se obter os valores possíveis dos números quânticos j e m_j. *Esquerda*: o maior valor possível de j é obtido quando um vetor de intensidade l é somado a um vetor paralelo de intensidade s, dando $j = l + s = 2 + 1/2 = 5/2$. O maior valor possível da componente z desse vetor dá o maior valor possível para o número quântico m_j e o menor valor possível da componente z dá o menor valor possível para m_j. Os valores intermediários de m_j diferem por números inteiros. Assim, os valores possíveis são $m_j = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ e $5/2$. *Direita*: Um vetor de intensidade $l = 2$ é adicionado a um vetor antiparalelo de intensidade $s = 1/2$ dando um vetor de intensidade $j = l - s = 2 - 1/2 = 3/2$, que representa o menor valor possível para o número quântico j. As componentes z possíveis do vetor de intensidade $j = 3/2$, que diferem entre si por inteiros, correspondem aos valores possíveis de $m_j = -3/2, -1/2, 1/2$ e $3/2$. Não existem outros valores intermediários de j entre 5/2 e 3/2 porque seus valores devem também diferir por inteiros. Observe que esses diagramas *não* representam corretamente a adição dos momentos angulares associados aos números quânticos.

utilizados nas discussões sobre estrutura atômica como uma descrição simplificada da adição

dos próprios vetores momentos angulares. Essa descrição é uma outra forma do *modelo vetorial*. Embora ela seja útil, é apenas aproximada. Uma descrição correta do comportamento dos momentos angulares teria um aspecto semelhante ao apresentado na figura 8-8, onde aparecem os vetores momento angular para o caso $l = 2$, $j = 5/2$ e $m_j = 3/2$.

8-6 ENERGIA DE INTERAÇÃO SPIN-ÓRBITA E OS NÍVEIS DE ENERGIA DO HIDROGÊNIO

Na primeira parte desta seção, obteremos uma expressão para a energia de interação spin-órbita em termos da função potencial $V(r)$ e dos números quânticos l, s e j. Na segunda parte mostraremos como essa expressão é usada para prever a estrutura detalhada dos níveis de energia dos átomos de hidrogênio. A expressão para a energia de interação spin-órbita entrará também, várias vezes, na nossa futura discussão sobre os átomos multieletrônicos e também na discussão sobre os núcleos, já que estes possuem fortes interações spin-órbita.

De acordo com (8-27), a energia de interação spin-órbita é

$$\Delta E = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}$$

Para expressá-la em termos de l, s e j, começaremos por escrever

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

Multiplicando escalarmente esta igualdade por ela mesma e empregando o fato que $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} = \mathbf{S}\cdot\mathbf{L}$, teremos

$$\mathbf{J}\cdot\mathbf{J} = \mathbf{L}\cdot\mathbf{L} + \mathbf{S}\cdot\mathbf{S} + 2\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}$$

Então

$$\mathbf{S}\cdot\mathbf{L} = (\mathbf{J}\cdot\mathbf{J} - \mathbf{L}\cdot\mathbf{L} - \mathbf{S}\cdot\mathbf{S})/2$$

ou

$$\mathbf{S}\cdot\mathbf{L} = (J^2 - L^2 - S^2)/2 \qquad (8\text{-}34)$$

Num estado quântico associado aos números quânticos l, s e j, cada termo da direita tem um valor fixo e em conseqüência também o produto $\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}$

$$\mathbf{S}\cdot\mathbf{L} = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

Então

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}$$

A energia da interação spin-órbita para um tal estado se reduz ao valor esperado dessa grandeza. Isto é, a energia proveniente da interação spin-órbita vale

$$\overline{\Delta E} = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]\overline{\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}} \qquad (8\text{-}35)$$

onde o valor esperado $\overline{(1/r)dV(r)/dr}$ é calculado usando-se a função potencial $V(r)$ para o sistema e a densidade de probabilidade (no caso a densidade de probabilidade radial $r^2 R_{nl}^* R_{nl}$) do estado em questão. Como foi dito anteriormente, (8-35) fornece uma expressão adequada de um resultado importante.

Consideremos agora os níveis de energia do átomo de hidrogênio. Na seção 7-5 obtivemos as previsões da mecânica quântica para os níveis de energia do átomo de hidrogênio, onde a interação spin-órbita não era levada em conta, e vimos que eram simplesmente as previsões do modelo de Bohr. No exemplo 8-3, estimamos a mudança na energia de um desses níveis típicos devido à presença da interação spin-órbita. Encontramos que a energia era acrescida de aproximadamente uma parte em 10^4 se L fosse aproximadamente paralelo a S (se $j = l + 1/2$) e diminuída aproximadamente da mesma quantidade se L fosse aproximadamente antiparalelo a S (se $j = l - 1/2$). Vimos também que não existe obviamente nenhum desvio na energia devido à interação spin-órbita se $L = 0$ (se $j = 1/2$).

Para obterem-se previsões quantitativas dos desvios dos níveis de energia do átomo de hidrogênio devido à interação spin-órbita a partir da expressão geral (8-35), usa-se o potencial coulombiano $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$ como função potencial e o valor esperado $\overline{(1/r)\,dV(r)/dr}$ é calculado usando-se as autofunções do átomo de hidrogênio. Antes, porém, que essas previsões possam ser comparadas com resultados experimentais, outros efeitos, de importância comparável, devem ser levados em consideração. Ao discutirmos as modificações relativísticas de Sommerfeld no modelo de Bohr (seção 4-10), estimamos que o deslocamento de um nível de energia típico do átomo de hidrogênio, devido à dependência relativística da massa com a velocidade, era de cerca de uma parte em 10^4. Esse efeito relativístico produz, então, um deslocamento na energia do átomo de hidrogênio comparável ao produzido pela interação spin-órbita, que também é um efeito relativístico, mas de natureza diferente. Um tratamento completo de todos os efeitos de relatividade nos níveis de energia do átomo de hidrogênio só pode ser efetuado em termos da teoria de Dirac. Pode-se, no entanto, obter resultados quase corretos (exceto para os estados $l = 0$) a partir da teoria de Schroedinger adicionando-se à fórmula simples para os níveis de energia do hidrogênio o valor esperado da correção devido à interação spin-órbita e o valor esperado da correção devido à dependência da massa com a velocidade. Não faremos isso por duas razões: (1) seríamos levados a cálculos muito longos; (2) os efeitos relativísticos, além da interação spin-órbita, só são significativos para o hidrogênio e para uns poucos outros átomos de muito pequeno número atômico Z. Para átomos típicos com valores de Z médios ou grandes e para os níveis envolvidos em seus espectros óticos, a energia associada a esses efeitos relativísticos permanece da ordem de 10^{-4} vezes a energia do nível. No entanto, veremos mais tarde que a energia de interação spin-órbita aumenta rapidamente com valores crescentes de Z. A interação spin-órbita é o único efeito que consideramos e que é geralmente importante num átomo típico, tendo sido dito já bastante sobre ele aqui. Daremos então os resultados do tratamento relativístico completo de Dirac para os níveis de energia do átomo de hidrogênio que prevê para a energia

$$E = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right)\right] \qquad (8\text{-}36)$$

Nesta equação μ representa a massa reduzida do elétron, $\mu = mM/(m+M)$, e α é a *constante de estrutura fina*, $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c \simeq 1/137$.

Se o leitor comparar esses resultados da teoria de Dirac com os resultados do modelo de Sommerfeld expresso por (4-27a) e (4-27b), verá que são essencialmente os mesmos. (Tanto $j + 1/2$ quanto n_θ são inteiros que vão de 1 a n.) Como o modelo de Sommerfeld é baseado no modelo de Bohr, trata-se de somente uma aproximação grosseira da realidade física. A teoria de Dirac, pelo contrário, representa uma expressão extremamente refinada da nossa compreensão dessa realidade. O fato dessas duas teorias levarem essencialmente aos mesmos resultados para o átomo de hidrogênio é uma coincidência que provocou enorme confusão na década de 20, quando as teorias quânticas modernas se desenvolveram. A coincidência ocorreu porque os erros introduzidos com o modelo de Sommerfeld, ao ignorar a interação spin-órbita e ao usar a mecânica clássica para o cálculo da variação da energia devido à dependência relativística da massa com a velocidade, se cancelam no caso do átomo de hidrogênio.

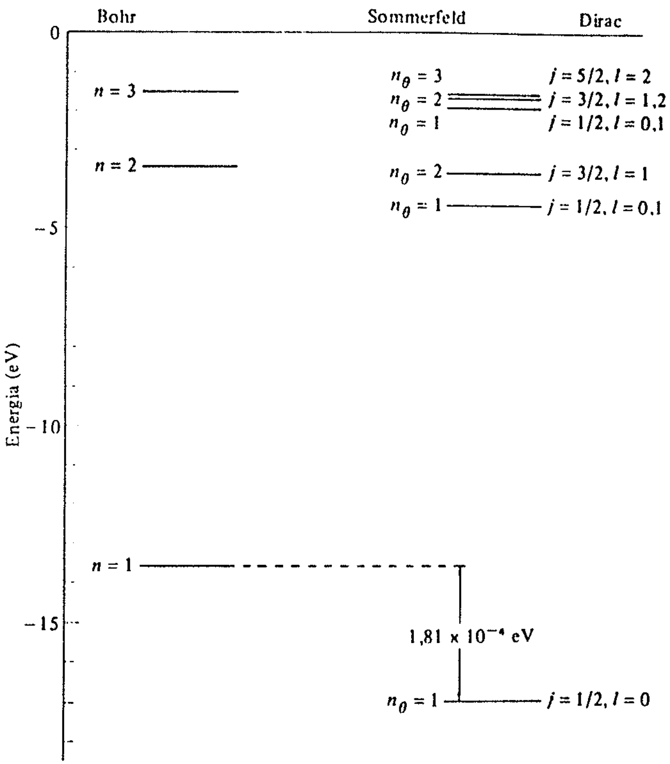


FIGURA 8-11. Níveis de energia do átomo de hidrogênio para n = 1, 2 e 3, segundo Bohr, Sommerfeld e Dirac. Os deslocamentos dos níveis de Sommerfeld e de Dirac em relação aos de Bohr foram aumentados de um fator $(1/\alpha)^2 \simeq (137)^2 \simeq 1{,}88 \times 10^4$.

Os níveis de energia do átomo de hidrogênio, previstos por Bohr, Sommerfeld e por Dirac, aparecem na figura 8-11. Para tornar visíveis os desdobramentos dos níveis de energia, denominados *estrutura fina*, os deslocamentos dos níveis de energia de Sommerfeld e de Dirac em relação aos de Bohr foram ampliados por um fator $(137)^2 = 1{,}88 \times 10^4$. Assim a figura estaria em escala se o valor da constante de estrutura fina fosse 1 e não 1/137. No diagrama de níveis de energia de Dirac não aparecem os valores do número quântico m_j, que especifica a orientação espacial do átomo, pois sua energia não depende dessa orientação na ausência de campos externos. Existe um número quântico de orientação espacial similar no modelo de Sommerfeld e cujos valores não aparecem na figura pela mesma razão. Também não aparecem os níveis de

energia do átomo de hidrogênio determinados pelas medidas de espectroscopia ótica. Eles estão em excelente acordo com os níveis tanto de Sommerfeld quanto de Dirac.

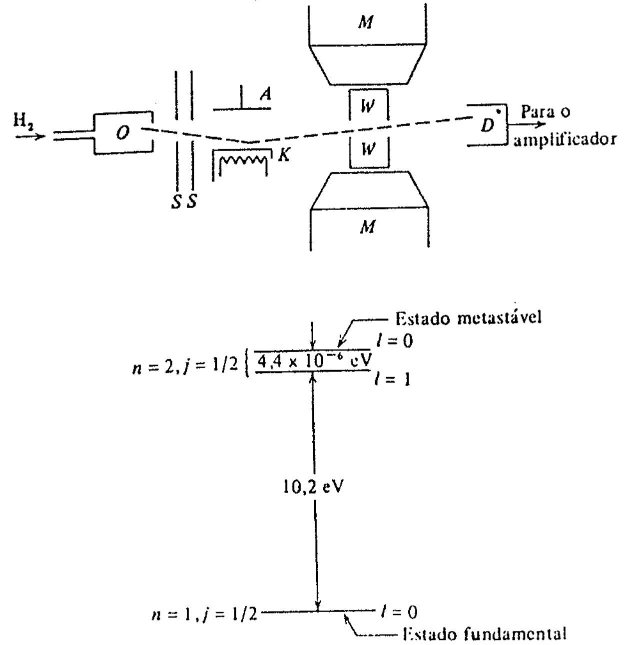


FIGURA 8-12. O aparelho de Lamb e Rutherford. Hidrogênio molecular (H_2) penetra no forno O e é dissociado em grande parte em hidrogênio atômico que saindo do forno passa através das fendas S, S. O dispositivo K, A é essencialmente um diodo a vácuo, onde elétrons são emitidos do catodo aquecido K e acelerados para o anodo A. Quando o hidrogênio passa por essa região, alguns átomos colidem com os elétrons e são excitados para o estado $n = 2$, $l = 0$, descrito no texto. Esse estado é chamado de estado metastável porque o decaimento para o estado fundamental ($n = 1$, $l = 0$) é fortemente inibido pela regra de seleção de Δl e também porque todos os demais estados se encontram acima dele, com exceção do estado $n = 2, l = 1, j = 1/2$, que segundo a teoria de Dirac tem exatamente a mesma energia do estado metastável. No entanto, a experiência mostrou que o estado $l = 1$ se situa cerca de $4,4\,\mu$eV abaixo do estado metastável. Esses níveis aparecem sob a descrição do aparelho.

Os átomos metastáveis atravessam a região de colisão K, A e são detectados pelo detector D. Qualquer mecanismo que provoque uma transição para o estado $l = 1$ nesses átomos (transições para o estado fundamental são proibidas) produzirá uma diminuição do sinal de D, sensível somente aos átomos metastáveis. Tais transições podem ser induzidas passando-se os átomos através de uma região onde existe um campo elétrico alternado cuja freqüência ν é tal que $h\nu \simeq 4,4\ \mu$eV, ou $\nu \simeq 1060$ MHz. Este campo é produzido por um guia de onda WW, cujas paredes são atravessadas pelo feixe.

Para medir com exatidão a diferença de energia (deslocamento de Lamb) entre os estados metastáveis ($l = 0$) e $l = 1$ (ambos com $n = 2$ e $j = 1/2$), poderíamos em princípio variar simplesmente a freqüência ν, à procura de um valor que maximizasse a transição do primeiro para o segundo estado e que, portanto, minimizasse o sinal de D. Na prática, a freqüência sendo dificilmente ajustável, varia-se de um valor conhecido os próprios níveis usando-se um ímã MM, já que esse deslocamento é devido ao efeito Zeeman.

A única diferença entre os resultados desses dois tratamentos é que, contrariamente a Sommerfeld, o modelo de Dirac prevê a existência de uma degenerescência para a maioria dos níveis (além da degenerescência trivial devido à orientação espacial já mencionada) porque a energia depende dos números quânticos n e j mas não do número quântico l. Como, em geral, existem dois valores de l para o mesmo valor de j, a teoria de Dirac prevê que a maioria dos níveis são duplos. Esta previsão foi verificada experimentalmente em 1947 por Lamb que mostrou que para $n = 2$ e $j = 1/2$ existem dois níveis, que não coincidem exatamente. O nível $l = 0$ se encontra acima do nível $l = 1$, separado de cerca de um décimo da separação entre esse nível e o nível $n = 2, j = 3/2$ e $l = 1$. A experiência consiste na medida da freqüência dos fótons absorvidos na transição entre os dois níveis, usando o aparelho mostrado na figura 8-12. A separação em energia desses dois níveis é tão pequena que a freqüência se encontra na faixa de microondas. Como a medida das freqüências de microonda pode ser feita com grande precisão, é possível obter-se a energia de separação com até cinco algarismos significativos. Essas medidas de grande precisão do denominado *deslocamento de Lamb* podem ser explicadas perfeitamente em termos da teoria de *eletrodinâmica quântica*, da mesma forma que o afastamento do valor 2 previsto para o fator de spin g, mencionado na seção 8-3. Não podemos discutir aqui esta sofisticada teoria, porém retornaremos a ela na próxima seção a propósito da radiação emitida por átomos excitados, e no Capítulo 17 a propósito das propriedades das partículas elementares.

Mesmo com a escala exagerada, a figura 8-11 não pode explicitar o *desdobramento hiperfino* dos níveis de energia, devido, no átomo de hidrogênio, à interação entre o campo magnético interno produzido pelo movimento do elétron e o momento de dipolo magnético do spin do *núcleo*. Como os momentos de dipolo magnéticos nucleares são menores do que os momentos de dipolo magnéticos eletrônicos por um fator $\simeq 10^{-3}$, o desdobramento hiperfino é menor do que o desdobramento spin-órbita pelo mesmo fator. Contudo, como veremos mais tarde, esse efeito pode ser explicado quantitativamente em termos da mecânica quântica de Schroedinger e pode ser utilizado para medir os spins e momentos magnéticos nucleares. Na verdade, todos os aspectos do comportamento do átomo de hidrogênio podem ser explicados em detalhe pelas teorias da física quântica!

8-7 TAXAS DE TRANSIÇÃO E REGRAS DE SELEÇÃO

Se átomos de hidrogênio forem excitados para seus níveis de energia mais altos, por exemplo, através de colisões com elétrons energéticos num tubo de descarga de gás, eles espontaneamente farão transições para os níveis sucessivos de energia mais baixa. Em cada transição entre dois níveis, será emitido um fóton de freqüência igual à diferença de suas energias dividida pela constante de Planck. As freqüências discretas emitidas por todas as transições que ocorrem constituem as "linhas" do espectro. Medidas experimentais mostram na verdade que nem todas as possíveis transições se dão. Observa-se a emissão de fótons unicamente com freqüências correspondentes a transições entre níveis de energia cujos números quânticos satisfazem às *regras de seleção*:

$$\Delta l = \pm 1 \qquad (8\text{-}37)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \qquad (8\text{-}38)$$

Isto é, só existem transições entre níveis cujos números quânticos l diferem de uma unidade e cujos números quânticos j diferem de zero ou uma unidade. Medidas dos espectros de outros átomos monoatômicos mostram que essas regras de seleção se aplicam às transições de qualquer um deles.

Como foi discutido na seção 4-11, algumas dessas regras de seleção podem ser justificadas pela velha teoria quântica, usando-se o *princípio da correspondência* para invocar certas restrições que se aplicam no limite clássico. As previsões dessa técnica não são, porém, bastante seguras. Além do mais, a velha teoria quântica nada tem a dizer quanto às *taxas de transição* atômicas. A taxa de transição é a probabilidade por segundo de que um átomo num certo nível energético fará uma transição para outro nível energético. É fácil medir uma taxa de transição pela determinação da probabilidade por segundo de se detectar um fóton da freqüência correspondente, já que esta probabilidade é proporcional à intensidade da linha espectral correspondente. Por outro lado, é certamente possível calcular uma taxa de transição a partir da teoria atômica. Uma *performance* impressionante da mecânica quântica de Schroedinger é justamente a possibilidade de se efetuar esse cálculo, sem dificuldades, usando-se as autofunções atômicas. Assim, todas as regras de seleção podem ser obtidas a partir do cálculo das taxas de transição, pois *uma regra de seleção especifica simplesmente quais transições têm taxas tão pequenas que não podem ser observadas normalmente.*

Já utilizamos mecânica quântica elementar, no exemplo 5-13, e na discussão que se seguiu, para desenvolver uma boa parte da descrição física que a teoria fornece para a emissão de fótons por átomos excitados. Segundo aquele exemplo, se a função de onda que descreve um átomo é função de onda associada a um único estado quântico, a densidade de probabilidade será constante no tempo. Mas, se a função de onda é uma mistura de funções de onda associadas a dois estados quânticos, correspondentes a dois níveis de energia E_2 e E_1, a densidade de probabilidade conterá então termos que oscilam no tempo com freqüência $\nu = (E_2 - E_1)/\hbar$. Desde que o elétron atômico pode ser encontrado em qualquer lugar onde a densidade de probabilidade for apreciável, a carga carregada por ele não fica restrita a um sítio particular. Com efeito, o átomo tem uma distribuição de carga que é proporcional à sua densidade de probabilidade. Assim, portanto, quando o átomo estiver num estado mistura de dois autoestados quânticos, sua distribuição de carga oscila exatamente na freqüência do fóton emitido na transição entre esses estados. Isto é verdade, pois o fóton leva consigo o excesso de energia $E_2 - E_1$ e portanto tem freqüência $\nu = (E_2 - E_1)/\hbar$.

A descrição mais simples de uma distribuição de carga do átomo que pode estar oscilando é a de um *momento de dipolo elétrico*. Escreve-se como o produto da carga do elétron pelo valor esperado do seu vetor deslocamento a partir do núcleo massivo praticamente fixo. O momento de dipolo elétrico é uma medida da separação do centro da distribuição de carga do elétron do centro nuclear do átomo. Mesmo na mecânica clássica, uma distribuição de carga constante no tempo não emitirá radiação eletromagnética, enquanto que uma distribuição de carga com um momento de dipolo elétrico emite radiação de freqüência igual à freqüência de oscilação. Na verdade, um momento de dipolo elétrico oscilante é o radiador mais eficiente.

Podemos, de fato, usar a fórmula clássica para a taxa de emissão de energia de um dipolo elétrico oscilante para obter os fatores importantes da fórmula que dá as taxas de transição atômicas. Mostra-se no Apêndice B que o dipolo irradia energia eletromagnética à taxa média $\bar{R}$, onde

$$\bar{R} = \frac{4\pi^3 \nu^4}{3\epsilon_0 c^3} p^2 \qquad (8\text{-}39)$$

e p é a amplitude do momento de dipolo elétrico oscilante e ν a freqüência da oscilação. Como a energia é levada pelos fótons cujas energias têm como valor $h\nu$, a taxa de emissão dos fótons, R, será

$$R = \frac{\bar{R}}{h\nu} = \frac{4\pi^3 \nu^3}{3\epsilon_0 h c^3} p^2 \qquad (8\text{-}40)$$

Esta probabilidade por segundo de que um fóton seja emitido é exatamente igual à probabilidade por segundo de que o átomo sofra uma transição. Assim, R é também a *taxa de transição* atômica.

Em relação a uma origem no núcleo praticamente fixo, o momento de dipolo elétrico **p** do átomo de um elétron define-se como

$$\mathbf{p} = -e\mathbf{r} \qquad (8\text{-}41)$$

onde $-e$ é a carga do elétron e **r** é o vetor posição em relação ao núcleo tomado como origem. Para obter uma expressão para a amplitude do momento de dipolo elétrico oscilante do átomo quando seu estado é uma mistura de dois auto-estados, calculamos o valor esperado de **p**, usando a densidade de probabilidade do estado misto obtida no exemplo 5-13

$$\Psi^*\Psi = c_1^* c_1 \psi_1^* \psi_1 + c_2^* c_2 \psi_2^* \psi_2 + c_2^* c_1 \psi_2^* \psi_1 e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} + c_1^* c_2 \psi_1^* \psi_2 e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar}$$

Não há no momento como determinar quais os valores dos parâmetros ajustáveis c_1 e c_2 que especificam a proporção correta dos dois estados na mistura. Mas, como veremos em breve, os resultados que procuramos são independentes dos valores que eles assumem e então, para simplificar, suporemos ambos iguais a 1. Teremos então

$$\Psi^*\Psi = \psi_f^*\psi_f + \psi_i^*\psi_i + \psi_i^*\psi_f e^{i(E_i - E_f)t/\hbar} + \psi_f^*\psi_i e^{-i(E_i - E_f)t/\hbar}$$

onde substituímos os índices 2 e 1, por i e f, de inicial e final. Como essa densidade de probabilidade não está normalizada, ao utilizá-la para o cálculo do valor esperado de **p**, obteremos apenas uma proporcionalidade, o que é suficiente. Isto é, teremos

$$\bar{\mathbf{p}} \propto \int \Psi^*(-e\mathbf{r})\Psi \, d\tau \propto \int \Psi^* e\mathbf{r} \Psi \, d\tau$$

ou

$$\bar{\mathbf{p}} \propto \int \psi_f^* e\mathbf{r} \psi_f \, d\tau + \int \psi_i^* e\mathbf{r} \psi_i \, d\tau + e^{i(E_i - E_f)t/\hbar} \int \psi_i^* e\mathbf{r} \psi_f \, d\tau + e^{-i(E_i - E_f)t/\hbar} \int \psi_f^* e\mathbf{r} \psi_i \, d\tau$$

onde fizemos um sanduíche com o termo $e\mathbf{r}$ entre os outros termos dos integrandos seguindo uma notação já convencionada e onde as integrais são tridimensionais. As duas primeiras integrais da direita não estão associadas com um $\bar{\mathbf{p}}$ oscilante e na verdade são nulas. As duas últimas estão cada uma multiplicada por exponenciais complexas com uma dependência temporal que oscila na freqüência $\nu = (1/2\pi)(E_i - E_f)/\hbar = (E_i - E_f)/h$. Estes dois termos descrevem oscilações do valor esperado do momento de dipolo elétrico cuja amplitude é dada pelo valor da integral em cada termo. Assim, encontramos que a amplitude do momento de dipolo elétrico é proporcional à quantidade p_{fi}, onde

$$p_{fi} \equiv \left| \int \psi_f^* e r \psi_i \, d\tau \right| \tag{8-42}$$

Esta grandeza é denominada *elemento de matriz do momento de dipolo elétrico entre os estados inicial e final*. Observe que seu valor depende do comportamento do átomo tanto no estado inicial, através de ψ_i quanto do estado final, através de ψ_f^*. Isto é razoável, pois o átomo que irradia está numa mistura dos dois estados. Fazendo p em (8-40) proporcional a p_{if}, obteremos

$$R \propto \frac{\nu^3 p_{fi}^2}{\epsilon_0 h c^3}$$

onde R é a taxa de transição.

Obtivemos os fatores ν^3 e p_{fi}^2, como também as constantes $\epsilon_0 h c^3$ na expressão da taxa de transição por um argumento parcialmente clássico. Um argumento bem mais sofisticado, onde é usada a mecânica quântica de Schroedinger somente, leva ao mesmo resultado, exceção feita para a constante numérica de proporcionalidade que fica determinada. Tal resultado é

$$R = \frac{16\pi^3 \nu^3 p_{fi}^2}{3\epsilon_0 h c^3} \tag{8-43}$$

A mesma equação pode ser deduzida de forma mais rigorosa a partir da teoria da *eletrodinâmica quântica* que fornece um tratamento exato das propriedades de quantização dos campos eletromagnéticos. Embora os resultados não sejam diferentes, a eletrodinâmica quântica dá uma descrição mais completa da emissão de fótons pelos átomos excitados. Em particular ela explica como o átomo que irradia aparece no estado misto. Isto ocorre em conseqüência de uma espécie de interação ressonante entre as vibrações de freqüência apropriada, do campo de radiação eletromagnética que envolve o átomo e o átomo em seu estado inicial. A interação induz oscilações de carga dessa freqüência, característica do estado misto, e então o átomo emite radiação eletromagnética de mesma freqüência. O processo aparece indicado esquematicamente na figura 8-13.

A emissão de fótons por átomos, sob a influência dos fótons que compõem o campo eletromagnético *aplicado* ao átomo, constitui um fenômeno denominado *emissão estimulada*. Os átomos emitem também fótons quando *não existe* um campo eletromagnético aplicado por meio de um mecanismo denominado *emissão espontânea*. A eletrodinâmica quântica mostra que a emissão espontânea se dá porque existe sempre algum campo eletromagnético presente na vizinhança de um átomo, mesmo quando não existe um campo aplicado! A razão é que o campo eletromagnético tem energia *quantizada discretamente*, pois a energia, em qualquer freqüência particular, é dada pelo *número* de fótons dessa freqüência. E como em qualquer outro sistema de energia discretamente quantizada, o campo eletromagnético tem uma *energia de ponto zero*. Assim, a eletrodinâmica quântica mostra que haverá sempre alguma vibração eletromagnética presente, qualquer que seja a freqüência necessária, para induzir oscilações de carga que levam o átomo a irradiar *"espontaneamente"*. Vemos então que emissão espontânea e estimulada são qualitativamente semelhantes. Na emissão espontânea, o campo eletromagnético que envolve o átomo se encontra em seu estado de energia de ponto zero. Na emissão estimulada, um campo adicional é aplicado de forma que o campo eletromagnético no qual o átomo está mergulhado se encontra num estado energético mais alto. Portanto, existirá uma vibração mais intensa no campo, com a freqüência apropriada e conseqüentemente haverá maior chance de que o átomo seja estimulado para irradiar.

Deste argumento, fica claro que a taxa de transição para emissão estimulada será propor-

cional à intensidade do campo eletromagnético aplicado. Em campos intensos, essa emissão é muito intensa e o átomo irradia com grande eficiência. Isto tem importante conseqüência prática no *laser*, um dispositivo que produz feixes extremamente intensos de luz coerente e que será discutido no Capítulo 11. Naquele capítulo nos aprofundaremos mais na relação existente entre emissão estimulada e espontânea, mas aqui consideraremos somente a emissão espontânea.

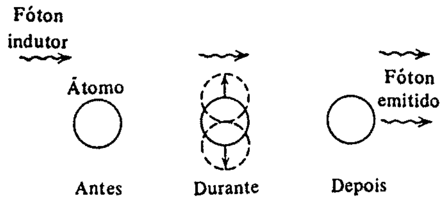


FIGURA 8-13. Uma ilustração esquemática da emissão de um fóton por um átomo. A radiação eletromagnética ao atingir o átomo induz oscilações de dipolo de carga no mesmo. Em conseqüência, o átomo emite radiação eletromagnética.

A taxa de transição por emissão espontânea, determinada em (8-43), é independente da existência ou não de um campo externo aplicado. Ela depende exclusivamente das propriedades das autofunções atômicas. Como essas autofunções são conhecidas, os elementos de matriz do momento de dipolo elétrico entre vários pares de níveis pode ser obtido calculando-se os valores das integrais correspondentes (8-42). E assim as taxas de transição entre esses níveis poderão ser calculadas a partir de (8-43).

Observa-se que o acordo entre as previsões e as medidas é bastante bom, mesmo quando as taxas de transição variam apreciavelmente de um caso a outro. Para a transição do átomo de hidrogênio, de seu primeiro estado excitado ao estado fundamental, a taxa de transição tem como valor $R \simeq 10^8\ \text{s}^{-1}$. Isto significa que em cerca de 10^{-8} s a probabilidade de que tenha ocorrido a transição é de aproximadamente igual a um. Diz-se que o primeiro estado excitado tem um *tempo de vida* $t = 1/R \simeq 10^{-8}$ s. Este valor é típico da ordem de grandeza encontrada nas taxas de transição atômicas – exceto para certos pares de níveis para os quais essa taxa de transição é praticamente zero. Existem transições para as quais as linhas espectrais correspondentes não são observadas experimentalmente, ou são extremamente fracas. As taxas de transição são previstas serem zero nesses casos porque as integrais nos elementos de matriz do dipolo elétrico são nulas. Portanto, *as regras de seleção são um conjunto de condições sobre os números quânticos das autofunções dos estados de energia inicial e final, de forma que os elementos de matriz do dipolo elétrico são nulos quando calculados com pares de autofunções cujos números quânticos violam essas condições.*

EXEMPLO 8-6

Quando um átomo de hidrogênio é sujeito a um campo magnético externo muito forte, a interação spin-órbita que produz o acoplamento entre seu momento angular orbital **L** e seu momento angular de spin **S** torna-se desprezível e ambos os vetores precessionam independentemente em torno da direção do campo externo com componentes z constantes $L_z = m_l\hbar$ e $S_z = m_s\hbar$. Isto é, m_l e m_s são bons números quânticos nestas condições. Os espectros obtidos experimentalmente com tais átomos evidenciam a existência de uma regra de seleção $\Delta m_l = 0, \pm 1$. Obtenha essa regra de seleção calculando o elemento de matriz apropriado do dipolo elétrico.

O elemento de matriz escreve-se como

$$p_{fi} = \left| \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi_f^*(r,\theta,\varphi) e r \psi_i(r,\theta,\varphi) r^2 \operatorname{sen}\theta \, dr\, d\theta\, d\varphi \right|$$

A integral tripla se fatoriza no produto de três integrais simples. A integral que interessa calcular, pois é ela que fornece a regra de seleção, é

$$\mathrm{I} = \int_0^{2\pi} \Phi_f^*(\varphi)\mathbf{r}\Phi_i(\varphi)\,d\varphi$$

Trata-se de uma grandeza vetorial, cujas componentes são

$$I_x = \int_0^{2\pi} \Phi_f^*(\varphi)x\,\Phi_i(\varphi)\,d\varphi$$

$$I_y = \int_0^{2\pi} \Phi_f^*(\varphi)y\,\Phi_i(\varphi)\,d\varphi$$

$$I_z = \int_0^{2\pi} \Phi_f^*(\varphi)z\,\Phi_i(\varphi)\,d\varphi$$

Usando as relações

$$x = r\ \mathrm{sen}\,\theta\,\cos\varphi$$

$$y = r\ \mathrm{sen}\,\theta\ \mathrm{sen}\,\varphi$$

$$z = r\cos\theta$$

que podem ser verificadas por simples inspeção da figura 7-2, e utilizando-se também (7-19) para exprimir $\Phi_l(\varphi)$ e $\Phi_f^*(\varphi)$, obtém-se

$$I_x = r\ \mathrm{sen}\,\theta \int_0^{2\pi} \cos\varphi\, e^{i(m_{l_i}-m_{l_f})\varphi}\,d\varphi$$

$$I_y = r\ \mathrm{sen}\,\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{sen}\,\varphi\, e^{i(m_{l_i}-m_{l_f})\varphi}\,d\varphi$$

$$I_z = r\cos\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m_{l_i}-m_{l_f})\varphi}\,d\varphi$$

Qualquer tabela de integrais definidas dirá que a integral em I_z é zero, a menos que

$$m_{l_i} - m_{l_f} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \Delta m_l = 0$$

A integral em I_x pode ser reescrita dando

$$I_x = \frac{1}{2} r\ \mathrm{sen}\,\theta \int_0^{2\pi} [e^{i(m_{l_i}-m_{l_f}-1)\varphi} + e^{i(m_{l_i}-m_{l_f}+1)\varphi}]\,d\varphi$$

Essa integral definida será nula a menos que

$$m_{l_i} - m_{l_f} = \pm 1 \qquad \text{ou} \qquad \Delta m_l = \pm 1$$

Obtém-se o mesmo resultado com a integral em I_y. Portanto, a menos que $\Delta m_l = 0$ ou ± 1, não haverá componentes de I diferentes de zero. Como isto também será verdade para o elemento de matriz do dipolo elétrico (a integral tripla), obteve-se a regra de seleção desejada.

Fisicamente, as regras de seleção aparecem por causa das propriedades de simetria da distribuição de carga oscilante do átomo. O átomo só pode irradiar como um dipolo elétrico se o momento de dipolo elétrico de sua distribuição de carga eletrônica estiver oscilando. Obtém-se um análogo clássico com uma pequena antena bipolar alimentada por uma fonte de corrente alternada de alta freqüência, como aparece ilustrado na figura 8-14. Se os braços da antena são alimentados fora de fase, de forma que haja um fluxo de carga para uma extremidade ao mesmo

tempo que a carga flui da outra, a antena irradiará eficientemente. Mas se os braços forem alimentados em fase, de maneira que a carga se dirija ou venha em uníssono de ambos os fios, a antena dificilmente irradiará.

Matematicamente, são as propriedades de simetria das autofunções nos elementos de matriz que são responsáveis pelas regras de seleção. Pode-se obter uma visão clara disso facilmente considerando a *paridade* das autofunções. Na seção 6-8, definimos paridade de uma autofunção unidimensional como a qualidade que descreve seu comportamento quando o sinal da coordenada é trocado. A definição pode ser estendida imediatamente para três dimensões. Isto é, as autofunções que satisfazem a relação

$$\psi(-x, -y, -z) = +\psi(x,y,z) \tag{8-44}$$

são ditas serem de *paridade par* e as autofunções que satisfazem a relação

$$\psi(-x, -y, -z) = -\psi(x,y,z) \tag{8-45}$$

são denominadas de *paridade ímpar*. Toda autofunção que seja um estado ligado solução da equação de Schroedinger independente do tempo para um potencial que se escreva como $V(r)$, como o potencial coulombiano, tem paridade definida, par ou ímpar. A razão disso é que, assim sendo, a densidade de probabilidade $\psi^*\psi$ terá o mesmo valor no ponto $(-x, -y, -z)$ que no

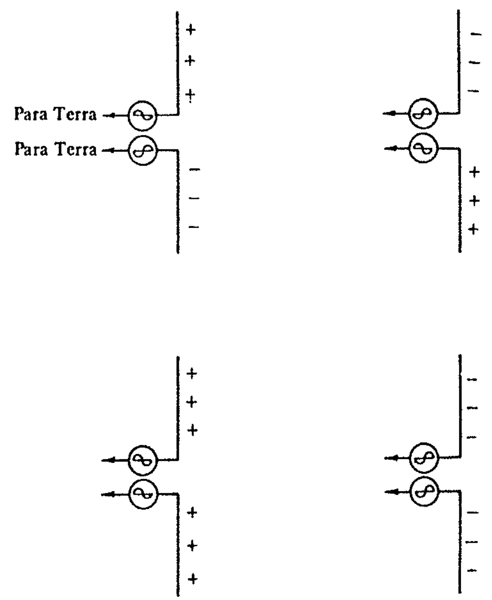


FIGURA 8-14. Diagramas *superiores*: Antenas bipolares alimentadas fora de fase. Diagramas *inferiores*: Alimentadas em fase. Diagramas da *esquerda*: As distribuições de carga aparecem num instante qualquer inicial. Diagramas da *direita*: Num semiperíodo mais tarde. A antena alimentada em fase emitirá muito pouca radiação se seu comprimento for pequeno comparado com o comprimento de onda e se a distância ao solo for grande comparada com o comprimento de onda.

ponto (x,y,z), condição que é necessária para que o potencial tenha o mesmo valor nesses pontos.

Encontra-se um exemplo disso na tabela 7-2 de autofunções atômicas de átomos monoeletrônicos. Para explicitar este fato, verifique na figura 8-15 que quando o sinal das coordenadas retangulares é trocado, o comportamento das coordenadas esféricas polares é

$$r \to r, \qquad \theta \to \pi - \theta, \qquad \varphi \to \pi + \varphi \tag{8-46}$$

Fazendo essas mudanças em várias autofunções, é fácil mostrar que

$$\psi_{nlm_l}(r, \pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l \psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) \tag{8-47}$$

A paridade é determinada por $(-1)^l$; *será par se o número quântico l do momento angular orbital for par e será ímpar se l for ímpar.* Isto será verdade para *toda* autofunção, de estado ligado ou não de qualquer potencial $V(r)$ esfericamente simétrico, já que a única hipótese usada para obtenção de (8-47) foi de que V possa ser escrito como $V(r)$.

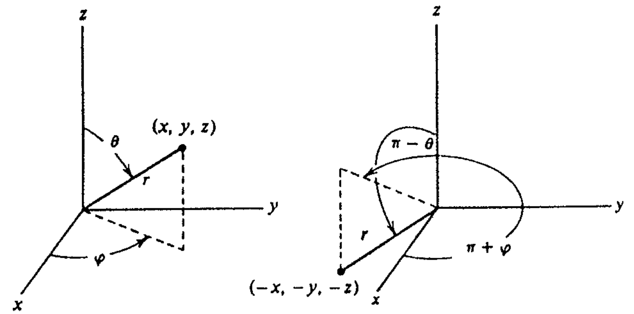


FIGURA 8-15. Ilustração da operação de paridade.

Considere agora o elemento de matriz do momento de dipolo elétrico

$$p_{fi} = \left| \int \psi_f^* e\mathbf{r} \psi_i \, d\tau \right|$$

A paridade de $e\mathbf{r}$ é ímpar, pois o vetor **r** é multiplicado por -1 quando o sinal das coordenadas retangulares é trocado. Conseqüentemente, se as autofunções inicial e final, ψ_i e ψ_f, forem de mesma paridade, ambas par ou ambas ímpar, o integrando será de paridade ímpar. Neste caso a integral dará zero porque a contribuição de qualquer elemento de volume será cancelada pela contribuição do elemento de volume diametralmente oposto. E a taxa de transição será então também nula. Vemos então que para que haja uma transição de dipolo elétrico, a paridade da autofunção final deverá ser diferente da paridade da autofunção inicial. Como as paridades são dadas por $(-1)^l$, percebe-se facilmente por que as transições onde $\Delta l = 0$ ou ± 2 são proibidas, em acordo portanto com a regra de seleção $\Delta l = \pm 1$ dada por (8-37). Para aquelas transições (proibidas) as paridades das autofunções inicial e final são idênticas.

A eletrodinâmica quântica mostra, e a experiência verifica, que um fóton possui um momento angular além do momento linear. Mais ainda, a teoria mostra que o momento angular de um fóton emitido numa transição de dipolo elétrico vale, em unidade de $\hbar$, 1. Desse ponto de vista, a regra de seleção que envolve o número quântico associado ao momento angular total,

$\Delta j = 0$ ou ± 1, dada por (8-38), representa a condição de conservação do momento angular (fundamentalmente uma propriedade de simetria) ao restringir as transições de dipolo elétrico a pares de estado para os quais a variação do momento angular total do átomo possa ser compensada pelo momento angular do fóton emitido na transição. (Quando $\Delta j = 0$, a conservação do momento angular é satisfeita pela mudança da orientação espacial do vetor angular total do átomo quando o fóton é emitido.) Por este prisma, fica claro por que não ocorrem transições de dipolo elétrico quando $\Delta l = \pm 3$, já que provocariam uma mudança do momento angular total não compensada pela emissão do fóton, embora tais transições não violem a regra de paridade acima referida.

É importante lembrar que as regras de seleção não proíbem totalmente as transições que as violam mas simplesmente tornam tais transições muito pouco prováveis. Se uma transição não pode ocorrer pelo mecanismo normal de emissão de radiação por um momento de dipolo elétrico oscilante, existe, no entanto, uma probabilidade muito pequena (tipicamente reduzida por um fator 10^{-4}) para que ocorra a transição por emissão de radiação a partir de um momento de dipolo magnético oscilante. Isto pode acontecer através de oscilações na orientação do momento angular de spin ou do momento de dipolo magnético do elétron. Podem também ocorrer transições com probabilidades extremamente reduzidas (tipicamente por um fator 10^{-6}) por emissão de radiação a partir de oscilações do momento de quadrupolo elétrico. Isto envolve oscilações na distribuição de carga eletrônica do átomo entre uma forma de elipsóide alongado para um elipsóide achatado.

Se um átomo for excitado para um estado do qual ele só possa retornar ao estado fundamental através de uma dessas transições altamente inibidas, ele poderá permanecer nesse estado excitado durante uma fração considerável do segundo, em vez do tempo de vida da ordem de 10^{-8} s correspondente à taxa de transição típica de 10^8 s^{-1}. O estado excitado é dito então *metastável* e a emissão retardada de um fóton é uma forma de *fosforescência*. Na prática, observa-se raramente a fosforescência de átomos porque o estado metastável é desexcitado, sem a emissão de um fóton, quando o átomo colide com as paredes do recipiente que o contém e transfere diretamente sua energia para os átomos das paredes. Contudo, um processo totalmente análogo à fosforescência é observado freqüentemente em núcleos.

8-8 COMPARAÇÃO ENTRE AS TEORIAS QUÂNTICAS MODERNA E ANTIGA

Vamos resumir rapidamente os últimos capítulos através de uma comparação entre as teorias quânticas modernas (Schroedinger, Dirac e a eletrodinâmica quântica) e as velhas teorias quânticas (Bohr e Sommerfeld).

Um dos aspectos mais espetaculares das teorias quânticas modernas foi a maneira pela qual elas forneceram progressivamente tratamentos cada vez mais precisos para o átomo de hidrogênio. A teoria de Schroedinger, sem o spin associado ao elétron, explica os níveis de energia do átomo observados nas medidas espectroscópicas de resolução moderada. Medidas de maior resolução revelam o desdobramento de estrutura fina dos níveis de energia. Tal observação pode ser quase totalmente explicada acrescentando-se à teoria de Schroedinger correções que levam em conta a interação spin-órbita do elétron e a dependência relativística da massa com a velocidade. Ela será completamente explicada pela teoria de Dirac. Medidas espectroscópicas de mais alta resolução evidenciam o deslocamento de Lamb, que pode ser entendido em termos da eletrodinâmica quântica. Medidas de altíssima resolução mostram a existência dos desdobramentos hiperfinos, explicados na teoria de Schroedinger pela interação do elétron com o spin nuclear. Outro grande sucesso das modernas teorias quânticas é o tratamento satisfatório dado às taxas de transição e às regras de seleção observadas nas medidas dos espectros emitidos pelos átomos de hidrogênio e por todos outros átomos mono e multieletrônicos.

A *performance* da antiga teoria quântica é pouco consistente. O modelo de Bohr prevê valores corretos para as energias dos níveis não desdobrados do átomo de hidrogênio. A modificação relativística do modelo feita por Sommerfeld confere com os desdobramentos da estrutura fina do hidrogênio mas o acordo é acidental. As modificações relativísticas não explicam o deslocamento de Lamb nem os desdobramentos hiperfinos. Além do mais, elas estão em desacordo, por ordens de grandeza, com os desdobramentos de estrutura fina observados em átomos multieletrônicos típicos. Na verdade, o próprio modelo de Bohr falha completamente na explicação de muitos dos aspectos mais óbvios dos níveis de energia dos átomos de muitos elétrons; encontra-se já em sérias dificuldades com o átomo de hélio que tem somente dois elétrons. A velha teoria quântica não é confiável quando explica as regras de seleção e é incapaz de explicar as taxas de transição.

Um aspecto particularmente agradável da teoria de Schroedinger é que quase todo o trabalho realizado ao aplicá-la aos átomos monoeletrônicos se adapta diretamente aos átomos multieletrônicos. E a teoria é certamente suficientemente precisa para explicar todos os aspectos importantes dos átomos multieletrônicos. Além do mais, não é muito mais difícil aplicar a mecânica quântica de Schroedinger a tais átomos do que aplicá-la a átomos de um só elétron*. Como veremos nos próximos dois capítulos, parte da explicação desse fato vem da constatação de que a maioria dos elétrons de um átomo multieletrônico se agrupam junto com outros elétrons formando camadas simétricas e inertes e não precisam ser tratados individualmente. Somente os poucos elétrons do átomo que não estão contidos nessas camadas exigem um tratamento detalhado.

* Convém frisar entretanto que o átomo de hidrogênio, por conter apenas um elétron, é o único que admite solução exata. (N. do T.)

QUESTÕES

1. Por que, ao discutirmos as figuras 8-1 e 8-4, falamos em pólos magnéticos fictícios?

2. Por que o torque que atua sobre um dipolo magnético num campo magnético faz o dipolo precessionar em torno do campo em vez de alinhá-lo ao campo?

3. Não é possível realizar uma experiência de Stern-Gerlach num elétron livre para medir seu momento de dipolo magnético de spin; isto só é possível se o elétron estiver num átomo neutro. Explique por quê. (Sugestão: Há uma resposta superficial que tem uma refutação também superficial. Uma resposta mais completa envolve o princípio de incerteza.)

4. Exatamente por que concluímos que os números quânticos de spin são semi-inteiros?

5. É justo criticar a mecânica quântica de Schroedinger por não prever o spin do elétron?

6. Existem dificuldades conceituais com a idéia de um elétron pontual?

7. Será o elétron a "derradeira partícula magnética"?

8. Explique em termos simples por que um elétron num átomo de hidrogênio está submetido a um campo magnético. Este campo existe em todo e qualquer estado quântico?

9. O que é exatamente a interação spin-órbita? Como ela leva ao desdobramento de estrutura fina observado nas linhas espectrais do átomo de hidrogênio?

10. Quando se considera a interação spin-órbita, diz-se às vezes que m_l e m_s não são mais "bons números quânticos". Explique por que tal terminologia é apropriada. Quais são os bons números quânticos para um átomo monoeletrônico quando a interação spin-órbita é levada em conta?

11. Quais são os bons números quânticos para um átomo de um só elétron num campo magnético externo que, comparado com o campo interno, é muito fraco? Extremamente forte?

12. Por que a interação spin-órbita é particularmente sensível à forma do potencial $V(r)$ para pequenos valores de r? Como pode isto ser utilizado para o estudo experimental dos potenciais dos átomos multieletrônicos?

13. Qual é a justificação para se realizar somas vetoriais, como na figura 8-10, com vetores cujos comprimentos são proporcionais aos números quânticos que especificam os momentos angulares, em vez dos próprios vetores momentos angulares?

14. Descreva brevemente todos os aspectos do diagrama de níveis de energia do átomo de hidrogênio da figura 8-11 e explique a origem desses aspectos. Que aspectos não são mostrados?

15. Pode existir radiação eletromagnética emitida por um monopolo elétrico oscilante (isto é, emitida por uma carga de intensidade oscilante fixa na origem)?

16. Existem semelhanças entre a emissão de radiação eletromagnética por um sistema de cargas oscilantes e a emissão de radiação gravitacional por um sistema de massas oscilantes. Não existe, porém, radiação gravitacional emitida por dipolo. Por quê?

17. Qual a evidência experimental de seu conhecimento que esteja em contradição com a presença das vibrações devidas à energia de ponto zero do campo eletromagnético? Qual a evidência que, pelo contrário, confirma a sua existência?

18. Qual a relação existente entre emissão espontânea e estimulada?

19. Explique em termos físicos a origem das regras de seleção.

20. Todos os átomos levam o mesmo tempo para realizarem uma transição entre um certo par de níveis?

PROBLEMAS

1. Calcule o campo magnético produzido por um anel circular de corrente num ponto situado sobre o eixo de simetria do anel e longe deste. Calcule em seguida o campo magnético produzido no mesmo ponto por um dipolo formado a partir de dois monopolos magnéticos separados e situados no centro do anel e ao longo do eixo de simetria deste. Mostre que os campos são os mesmos se a corrente no anel e sua área estiverem relacionadas ao momento magnético do dipolo segundo (8-2). Você consegue ver como estender o argumento para mostrar que os campos serão os mesmos em todos os pontos, longe do anel ou dipolo, e independentemente da forma do anel?

2. (a) Calcule a razão entre o momento de dipolo magnético orbital e o momento angular orbital, μ_l/L, para um elétron que se move numa órbita elíptica do átomo de Bohr-Sommerfeld discutido na seção 4-10. (Sugestão: A área varrida pelo raio vetor de comprimento r, quando a coordenada angular aumenta de um incremento $d\theta$, vale $dA = r^2 d\theta/2$. Use $L = mr^2 d\theta/dt$ para calcular $d\theta$ em termos do incremento temporal dt e faça então a integração trivial.) (b) Compare o resultado com o obtido em (8-5) para uma órbita circular.

3. Um feixe de átomos de hidrogênio no estado fundamental é enviado através de um ímã de Stern-Gerlach que separa-o em duas componentes, segundo as duas orientações de spin. Uma componente é interceptada por um diafragma no fim do ímã e a outra continua seu trajeto penetrando num segundo ímã de Stern-Gerlach, co-axial ao feixe que sai do primeiro ímã, mas está girando de um ângulo α em relação ao primeiro ímã em torno de seus eixos aproximadamente comuns. Há um segundo diafragma fixo no fim do segundo ímã que também só permite passar uma só componente. Descreva qualitativamente como depende de α a intensidade do feixe que atinge o segundo diafragma.

4. Determine o gradiente de campo de um ímã de Stern-Gerlach de 50 cm de comprimento que produzirá uma separação de 1 mm na extremidade do ímã, entre as duas componentes de um feixe de átomos de prata emitidos com uma energia cinética típica de um forno a 960° C. O momento de dipolo magnético da prata é devido a um único elétron $l = 0$, como no caso do hidrogênio.

5. Se um átomo de hidrogênio for colocado num campo magnético muito forte comparado com seu campo interno, seus momentos de dipolo magnéticos de spin e orbital precessionarão independentemente em torno do campo externo e sua energia dependerá dos números quânticos m_l e m_s que especificam suas componentes ao longo da direção do campo externo. (a) Determine o desdobramento dos níveis de energia segundo os valores de m_l e m_s. (b) Desenhe a configuração dos níveis desdobrados provenientes do nível $n = 2$, explicitando os números quânticos de cada componente da configuração. (c) Calcule a intensidade do campo magnético externo que produziria uma diferença de energia entre os níveis mais separados provenientes do nível $n = 2$ que seria igual à diferença de energia entre os níveis $n = 1$ e $n = 2$ na ausência de campo.

6. A precessão de Thomas também pode ser descrita em termos de uma dilatação do tempo

entre o referencial no qual o núcleo está em repouso e os referenciais nos quais o elétron está em repouso, instantaneamente, e que provoca um desacordo entre um observador situado no núcleo e outro situado no elétron, em relação ao tempo necessário para que cada um faça uma volta completa em torno do outro. Trabalhe com essa descrição e compare-a com o resultado do Apêndice J.

7. Use o procedimento do exemplo 8-3 para estimar a energia de interação spin-órbita no estado $n = 2$ e $l = 1$ de um átomo muônico, definido no exemplo 4-9.

8. Prove que os únicos valores possíveis dos números quânticos j definidos a partir da série $j = l + 1/2, l - 1/2, l - 3/2, \ldots$, e que satisfazem à desigualdade $\sqrt{j(j+1)} \geq |\sqrt{l(l+1)} - \sqrt{s(s+1)}|$ com $s = 1/2$, são $j = l + 1/2, l - 1/2$, se $l \neq 0$, ou $j = 1/2$, se $l = 0$.

9. (a) Explicite os valores possíveis de j e m_j, para os estados onde $l = 1$, e, obviamente, $s = 1/2$. (b) Desenhe os "modelos vetoriais" correspondentes. (c) Faça um desenho ilustrando os vetores momento angular para um estado típico. (d) Mostre também os vetores momento de dipolo magnético orbital e de spin e sua soma, o vetor momento de dipolo magnético total. (e) O vetor momento de dipolo magnético total é antiparalelo ao vetor momento angular total?

10. Enumere os valores possíveis de j e m_j para os estados onde $l = 3$ e $s = 1/2$.

11. O deslocamento relativístico dos níveis de energia de um átomo de hidrogênio, devido à dependência relativística da massa com a velocidade, pode ser determinado usando-se as autofunções atômicas no cálculo do valor esperado $\overline{\Delta E}_{rel}$ da grandeza $\Delta E_{rel} = E_{rel} - E_{clas}$, para a energia total. Mostre que a diferença entre as expressões clássicas e relativísticas para p não muito grande

$$\Delta E_{rel} \simeq -\frac{p^4}{8m^3c^2} = -\frac{E^2 + V^2 - 2EV}{2mc^2}$$

de forma que

$$\overline{\Delta E}_{rel} = -\frac{E_n^2}{2mc^2} - \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2mc^2}\int \psi^*_{nljm_j}\frac{1}{r^2}\psi_{nljm_j}\,d\tau$$

$$-\frac{E_n e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}\int \psi^*_{nljm_j}\frac{1}{r}\psi_{nljm_j}\,d\tau$$

12. (a) Desenhe o diagrama dos níveis de energia do hidrogênio para todos os estados até $n = 2$, como aparece à direita da figura 8-11, mas explicitando também os desdobramentos segundo l. (b) Com flechas conectando os pares de níveis, indique todas as transições que são permitidas pelas regras de seleção.

13. Verifique que as paridades das autofunções ψ_{300}, ψ_{310}, ψ_{320} e ψ_{322} de um átomo monoeletrônico são determinadas por $(-1)^l$.

14. (a) Use considerações de paridade para provar que as duas primeiras integrais que aparecem na equação que precede (8-42) são ambas nulas. (b) Interprete o significado disso sobre a existência de momentos de dipolo elétricos atômicos que são estáticos no tempo.

15. Através de uma estimativa direta dos elementos da matriz dipolo elétrico para as autofunções da tabela 7-2, mostre que a regra de seleção $\Delta l = \pm 1$ de (8-37) é válida para as transições $n = 2 \rightarrow n = 1$ do átomo de hidrogênio.

16. Considere os elementos de matriz do momento de dipolo elétrico de um oscilador harmônico simples unidimensional que realiza as transições $n_i = 3, n_f = 0$; $n_i = 2, n_f = 0$; $n_i = 1$, $n_f = 0$. Use as autofunções da tabela 6-1 para mostrar que os elementos de matriz que não são nulos obedecem à regra de seleção $\Delta n = \pm 1$, discutida na seção 4-11. (Sugestão: Use considerações de paridade sempre que puder.)

17. (a) Calcule a taxa de transição espontânea entre os estados $n = 1$ e $n = 0$ de um oscilador harmônico simples que possui uma carga e. Tome como massa do oscilador a massa de um átomo de alguma molécula iônica típica e como constante da força restauradora o valor $C = 10^3$ joules/m^2, que é um valor típico para uma molécula desse tipo. (Sugestão: Devem ser usadas autofunções normalizadas.) (b) A partir da taxa de transição, deduza o tempo médio necessário para completar a transição. Este será o tempo de vida do estado vibracional $n = 1$ da molécula.

18. Considere os elementos de matriz do momento de dipolo elétrico de uma partícula carregada situada num poço de potencial quadrado infinito, usando as autofunções da seção 6-8. Utilize um número suficiente de elementos de matriz para verificar se existe uma regra de seleção para o sistema e em caso afirmativo determine essa regra.

9

Átomos Multieletrônicos – Estados Fundamentais e Excitações por Raios X

9

Átomos Multieletrônicos-Estados Fundamentais e Excitações por Raios X

9-1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo usaremos a mecânica quântica de Schroedinger para estudar átomos multieletrônicos desde hélio até urânio. Primeiro discutiremos de modo geral as propriedades interessantes de sistemas quânticos constituídos de várias partículas idênticas, tal como elétrons. Isso nos conduzirá ao chamado princípio de exclusão, cuja importância é fundamental para a determinação da estrutura de átomos multieletrônicos. Consideraremos, a seguir, átomos multieletrônicos em seus estados fundamentais, e a descrição sistemática desses átomos fornecida pela tabela periódica dos elementos. Veremos que a mecânica quântica explica completamente a tabela periódica, que é a base da química inorgânica e de grande parte da química orgânica e da física do estado sólido. Finalmente, consideraremos os estados excitados de alta energia, dos átomos multieletrônicos, que participam na emissão de raios X por esses átomos.

Um átomo multieletrônico de número atômico Z contém um núcleo de carga $+Ze$ envolto por Z elétrons, cada um com carga $-e$. Cada elétron se move sob a influência de uma interação coulombiana atrativa exercida pelo núcleo e de interações coulombianas repulsivas exercidas por todos os outros $Z - 1$ elétrons, bem como de certas interações mais fracas envolvendo momentos angulares. O tratamento quântico desse sistema complicado é mais fácil do que se poderia supor. Uma das razões para isso se relaciona com o fato de que as várias interações envolvendo o elétron atômico têm diferentes intensidades, de modo que é possível considerá-las uma ou duas de cada vez, numa ordem de intensidade decrescente. Na primeira etapa, que trataremos neste capítulo, desenvolve-se uma descrição aproximada na qual somente as interações mais fortes são consideradas. Em etapas subseqüentes, tratadas no capítulo seguinte, torna-se a descrição cada vez mais exata levando-se em conta sucessivamente as interações mais fracas. Veremos que, com este procedimento, não é difícil obter uma compreensão qualitativa do comportamento de átomos multieletrônicos.

Este procedimento aproximado pode fornecer informação quantitativa sobre átomos multieletrônicos, porém os cálculos necessários devem ser efetuados por computadores. Evidentemente, não seremos capazes de reproduzir tais cálculos. Entretanto, neste capítulo e no próximo descreveremos os cálculos e seus resultados. Compararemos também os resultados com propriedades de átomos multieletrônicos observadas experimentalmente. Nossa descrição se basea-

rá, em sua maior parte, na teoria do átomo monoeletrônico desenvolvida nos capítulos precedentes.

9-2 PARTÍCULAS IDÊNTICAS

Antes de estudar átomos multieletrônicos devemos discutir um tópico importante de mecânica quântica, que não entra na teoria de átomos monoeletrônicos. Trata-se da questão de como fornecer uma descrição quântica precisa de um sistema constituído de duas ou mais partículas *idênticas* tais como elétrons. A discussão dessa questão nos conduzirá a fenômenos quânticos que não têm absolutamente quaisquer análogos clássicos. De fato, essa discussão apresentará algumas das mais notáveis diferenças entre as mecânicas clássica e quântica.

A natureza da questão pode ser melhor ilustrada por um exemplo específico. Considere uma caixa contendo dois elétrons. Estas duas partículas idênticas se movem na caixa, colidindo com as paredes e ocasionalmente uma com a outra. Numa descrição clássica desse sistema, os elétrons têm trajetórias nitidamente definidas de modo que a observação contínua do sistema nos permite distinguir os dois elétrons, mesmo em se tratando de partículas idênticas. Por exemplo, na física clássica podemos acompanhar o desenvolvimento do sistema, sem perturbá-lo, filmando-o. Se, em um dado quadro do filme, rotulamos com o número 1 a imagem de um dos elétrons, e com o número 2 a imagem do outro elétron, podemos acompanhar o movimento dos elétrons através dos quadros subseqüentes e seremos sempre capazes de identificar qual é o elétron 1 e qual é o 2. O procedimento está indicado na figura 9-1. É evidente que não podemos rotular os elétrons, assim como é impossível pintá-los, um de vermelho e o outro de verde. Elétrons são partículas idênticas – um dado elétron é exatamente o mesmo que qualquer outro. No entanto, *na física clássica partículas idênticas podem ser distinguidas umas das outras através de procedimentos que não afetam seu comportamento, e, dessa forma, é possível identificar cada partícula separadamente.*

Na mecânica quântica, isso não pode ser feito porque o princípio de incerteza impede a observação contínua do movimento dos elétrons sem alterar seu comportamento. Como vimos

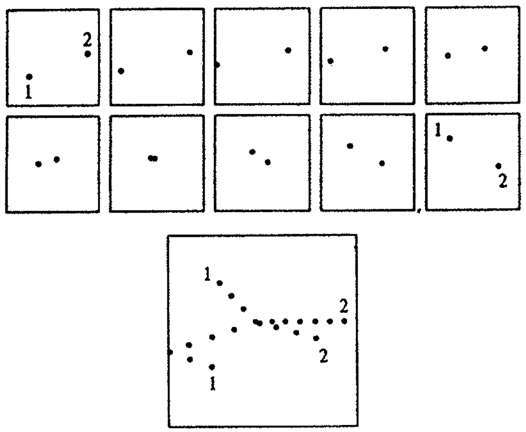


FIGURA 9-1. *Em cima*: Uma seqüência de dez quadros de um filme de dois elétrons se movendo em uma caixa, segundo a física clássica. Se rotulássemos suas imagens no primeiro quadro, não haveria ambigüidade na atribuição dos mesmos rótulos às imagens em qualquer quadro subseqüente, embora seja necessário usar grande ampliação e "câmera lenta". *Embaixo*: Uma superposição ampliada de todos os dez quadros, mostrando as trajetórias dos elétrons.

na seção 3-3, os fótons necessários à iluminação da cena para a filmagem interagem com os elétrons de modo significativo e imprevisível. O comportamento dos elétrons é seriamente afetado por qualquer tentativa de distingui-los.

Um enunciado equivalente, porém mais formal, é que na mecânica quântica a extensão finita das funções de onda associadas aos elétrons pode ocasionar uma superposição entre elas de modo a tornar-se difícil dizer qual função de onda está associada a que elétron. Um bom exemplo é fornecido pelo átomo de hélio. As funções de onda dos dois elétrons se superpõem enormemente em todos os estados quânticos e por esta razão os elétrons não podem ser distinguidos. Há também uma superposição entre as funções de onda associadas ao elétron e ao próton de um átomo de hidrogênio. Mas isto não conduz a nenhuma dificuldade para distinguir uma partícula da outra porque um elétron e um próton não são idênticos – eles podem ser distinguidos por diferenças em suas massas, cargas, etc.

Vemos que existe uma distinção fundamental entre as descrições clássica e quântica de um sistema constituído de partículas idênticas. Um tratamento quântico preciso desses sistemas deve ser formulado de modo que a *indistinguibilidade* de partículas idênticas seja considerada explicitamente. Isto é, *resultados mensuráveis obtidos por cálculos de mecânica quântica não devem depender da possibilidade de identificação de partículas idênticas.* Esta propriedade conduz a efeitos importantes que não têm analogias clássicas posto que a própria indistinguibilidade é característica essencialmente quântica.

Como são as autofunções as responsáveis pela descrição de sistemas quânticos, devemos procurar um modo de escrevê-las de forma que elas contenham uma expressão matemática das idéias qualitativas desenvolvidas acima. Continuamos a considerar duas partículas idênticas (p. ex., dois elétrons, ou dois prótons, ou duas partículas α, ou dois átomos de hélio) em uma caixa. Para simplificar o raciocínio, suporemos desprezíveis as interações entre as partículas. Então elas colidirão com as paredes da caixa, mas não uma com a outra. Apesar dessa simplificação, os resultados da discussão subseqüente têm validade bastante geral.

A equação de Schroedinger independente do tempo para nosso sistema de duas partículas que não interagem em três dimensões pode ser escrita como

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi_T}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2\psi_T}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2\psi_T}{\partial z_1^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi_T}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2\psi_T}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2\psi_T}{\partial z_2^2}\right)+V_T\psi_T=E_T\psi_T \quad (9\text{-}1)$$

onde

m = massa de qualquer das partículas

x_1, y_1, z_1 = coordenadas da partícula 1

x_2, y_2, z_2 = coordenadas da partícula 2

Essa equação pode ser obtida imediatamente escrevendo-se a expressão clássica para a energia total do sistema, substituindo-se as quantidades dinâmicas por seus operadores quânticos associados de modo a obter-se a equação de Schroedinger, e, então, descartando-se da dependência temporal. Como o procedimento é uma extensão simples daquele utilizado na obtenção da equação de Schroedinger independente do tempo para uma partícula em três dimensões, (7-10), e como a validade de (9-1) é bastante óbvia, não incluiremos os detalhes aqui. É mais importante indicar que (9-1) usa índices que especificam a identidade das duas partículas como sendo 1 e 2. A linguagem matemática nos obriga a utilizar tais índices porque, de outro modo, haveria uma enorme confusão entre os símbolos; desafiamos o estudante a descobrir um modo de escrever sem ambigüidade uma equação, análoga a (9-1), sem empregar índices. Usando (9-1),

obviamente corremos um risco de violar o requisito quântico de indistinguibilidade. Veremos posteriormente que isto ocorre de fato, mas que é possível tratar a questão de modo a remover a dificuldade. Faremos isto procurando certas combinações lineares de autofunções — que conduzem a predições mensuráveis independentes da atribuição dos índices.

Na equação de Schroedinger independente do tempo, (9-1)

$\psi_T(x_1, \ldots, z_2)$ = autofunção para o sistema total

$V_T(x_1, \ldots, z_2)$ = energia potencial para o sistema total

E_T = energia total para o sistema total

Como supusemos não existirem interações entre as duas partículas, essas se movem *independentemente*. A energia potencial do sistema total é então simplesmente a soma das energias potenciais de cada partícula, representando sua interação com as paredes da caixa. Cada energia potencial dependerá somente das coordenadas de uma partícula e, como as partículas são idênticas, tem-se funções idênticas para representar estas energias. Assim

$$V_T(x_1, \ldots, z_2) = V(x_1, y_1, z_1) + V(x_2, y_2, z_2) \tag{9-2}$$

É fácil mostrar, aplicando a técnica de separação de variáveis, que para a energia potencial de (9-2) existem soluções para (9-1) da forma

$$\psi_T(x_1, \ldots, z_2) = \psi(x_1, y_1, z_1)\psi(x_2, y_2, z_2) \tag{9-3}$$

onde $\psi(x_1, y_1, z_1)$ e $\psi(x_2, y_2, z_2)$ satisfazem equações de Schroedinger idênticas independentes do tempo de uma partícula. Notar que a autofunção total está escrita como um *produto* de duas autofunções descrevendo o movimento *independente* das partículas.

Cada uma das autofunções que descreve uma das partículas requer três números quânticos para especificar a forma matemática de sua dependência em relação às três coordenadas espaciais. Ainda, cada uma requer mais um número quântico para especificar a orientação do spin da partícula. Condensaremos a notação usando um único símbolo, tal como α, ou β, ou γ, etc., para designar um conjunto particular dos quatro números quânticos necessários para especificar o estado quântico, espacial e de spin, de uma das partículas. Então uma autofunção particular para a partícula 1 seria escrita

$$\psi_\alpha(x_1, y_1, z_1)$$

Condensaremos ainda mais a notação escrevendo isto como

$$\psi_\alpha(1)$$

Esta autofunção informa que a partícula 1 está no estado quântico, espacial e de spin, descrito por α. Numericamente, trata-se da função cuja forma é especificada por ψ_α, calculada com as coordenadas da partícula 1. Uma autofunção indicando que a partícula 2 está no estado quântico, espacial e de spin, β seria escrita

$$\psi_\beta(2)$$

A autofunção total $\psi_T(x_1, \ldots, z_2)$ para o caso em que a partícula 1 está no estado α, e a partícula 2 está no estado β, é

$$\psi_T(x_1, \ldots, z_2) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) \tag{9-4}$$

Uma autofunção indicando que a partícula 1 está no estado β, e a partícula 2 está no estado α, tem os símbolos de números quânticos permutados

$$\psi_T(x_1, \ldots, z_2) = \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2) \tag{9-5}$$

Agora verifiquemos se grandezas mensuráveis, calculadas com estas autofunções totais, dependem da atribuição dos índices das partículas. A grandeza mensurável mais simples é a função densidade de probabilidade. Para a autofunção (9-4), ela é

$$\psi_T^* \psi_T = \psi_\alpha^*(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) \tag{9-6}$$

e para a autofunção (9-5), ela é

$$\psi_T^* \psi_T = \psi_\beta^*(1)\psi_\alpha^*(2)\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2) \tag{9-7}$$

Como as duas partículas idênticas são indistinguíveis, deveríamos poder permutar suas coordenadas sem modificar uma quantidade mensurável como a densidade de probabilidade. Como exemplo, efetuemos essa operação em (9-6), o que fornece

$$\psi_\alpha^*(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) \underset{\substack{1\to 2\\ 2\to 1}}{\longrightarrow} \psi_\alpha^*(2)\psi_\beta^*(1)\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)$$

onde as setas indicam que a expressão da esquerda se transforma na expressão da direita quando 1 muda para 2 e 2 muda para 1. Mas é evidente que a nova função densidade de probabilidade obtida não é igual à função densidade de probabilidade original. Por exemplo, o primeiro termo na nova função (expressão da direita) é ψ_α^* calculada nas coordenadas x_2, y_2, z_2 enquanto que o primeiro termo na função original (expressão da esquerda) é ψ_α^* calculada nas coordenadas x_1, y_1, z_1. Assim uma nova rotulagem das partículas modifica realmente a função densidade de probabilidade calculada a partir da autofunção de (9-4). O mesmo ocorre para a autofunção de (9-5). Portanto, devemos concluir que essas autofunções não são aceitáveis para uma descrição correta de um sistema constituído de duas partículas idênticas. A suspeita expressa após escrever a equação de Schroedinger independente do tempo, (9-1), foi justificada.

É, entretanto, possível construir uma autofunção que satisfaça a equação de Schroedinger independente do tempo, e que também apresente a propriedade requerida de que sua função densidade de probabilidade não se modifique por uma permutação das coordenadas das partículas. De fato, há duas maneiras de fazer isso. Considere as seguintes duas combinações lineares das autofunções de (9-4) e (9-5)

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \tag{9-8}$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \tag{9-9}$$

A primeira é chamada autofunção total *simétrica*, e a segunda autofunção total *anti-simétrica* (por razões que se tornarão evidentes brevemente). Agora, a energia total de um sistema contendo uma partícula num estado quântico α e outra partícula num estado quântico β não dependerá de qual partícula está em qual estado, se as partículas são idênticas. Assim, tanto $\psi_T = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$ quanto $\psi_T = \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$ são soluções para a equação de Schroedinger independente do tempo, (9-1), correspondendo ao *mesmo* valor da energia total E_T. Por que essa equação é linear em ψ_T, segue-se imediatamente que as duas combinações lineares ψ_S e ψ_A, das duas formas de ψ_T, são também soluções. Como elas correspondem ao mesmo valor de E_T, são soluções degeneradas – isto é, ψ_S e ψ_A são *autofunções diferentes* correspondendo precisamente ao *mesmo autovalor*. O fenômeno é chamado *degenerescência de troca* pois a diferença entre as autofunções degeneradas se relaciona com a troca das coordenadas das partículas. O fator $1/\sqrt{2}$ assegura que ψ_S e ψ_A estarão normalizadas se $\psi_T = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$ e $\psi_T = \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$ estiverem normalizadas.

É fácil calcular as funções densidade de probabilidade para ψ_S e ψ_A, e mostrar em ambos os casos que seus valores não se alteram pela troca das partículas. Obteremos esse resultado analisando o efeito da troca das partículas sobre as próprias autofunções

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \underset{\substack{1\to 2\\ 2\to 1}}{\longrightarrow} \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) + \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = \psi_S \tag{9-10}$$

e

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \underset{\substack{1\to 2\\ 2\to 1}}{\longrightarrow} \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) - \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = -\psi_A \tag{9-11}$$

Vemos que a autofunção total simétrica ψ_S não se altera com a permutação, e que a autofunção total anti-simétrica ψ_A fica multiplicada por menos um. (Estas propriedades dão origem aos seus nomes.) Temos então para as densidades de probabilidades

$$\psi_S^*\psi_S \underset{\substack{1\to 2\\ 2\to 1}}{\longrightarrow} \psi_S^*\psi_S \tag{9-12}$$

e

$$\psi_A^*\psi_A \underset{\substack{1\to 2\\ 2\to 1}}{\longrightarrow} (-1)^2\psi_A^*\psi_A = \psi_A^*\psi_A \tag{9-13}$$

Então, para as duas autofunções totais, simétrica e anti-simétrica, as funções densidade de probabilidade não se alteram por uma permutação das partículas. A mudança de sinal da autofunção anti-simétrica não é, evidentemente, criticável porquanto uma autofunção não é quantidade mensurável.

Pode-se mostrar que *qualquer* quantidade mensurável que pode ser obtida a partir de autofunções totais simétricas ou anti-simétricas não é afetada por uma troca das partículas. Assim, essas duas autofunções fornecem uma descrição correta de um sistema constituído de duas partículas idênticas. *Embora os índices 1 e 2 apareçam nas expressões de ψ_S e ψ_A, este fato não viola os requisitos de indistinguibilidade porque o valor de qualquer quantidade mensurável obtida a partir das autofunções é independente da atribuição de índices.*

EXEMPLO 9-1

Duas partículas idênticas se movem independentemente em uma caixa unidimensional de comprimento a, uma estando no estado fundamental do potencial de poço quadrado infinito que descreve a caixa e a outra estando no primeiro estado excitado do mesmo potencial. Para simplificar. suponha que as partículas não têm spin, de modo que as autofunções totais para o sistema sejam apenas autofunções espaciais. (a) Calcule as autofunções totais simétrica e anti-simétrica (9-8) e (9-9), e verifique que o fator $1/\sqrt{2}$ nessas equações normaliza corretamente as autofunções.

Usando as formas gerais de (6-79) e (6-80) para as autofunções de uma partícula em um potencial de poço quadrado infinito, e usando também a constante de normalização calculada no exemplo 5-10, encontramos que a autofunção espacial normalizada da partícula no estado fundamental é $\sqrt{2/a}\cos(\pi x/a)$ e a autofunção espacial normalizada para a partícula no primeiro estado excitado é $\sqrt{2/a}\,\text{sen}\,(2\pi x/a)$. Assim, escrevendo as autofunções espaciais simétrica e anti-simétrica para o sistema de duas partículas como ψ_+ e ψ_-, de (9-8) e (9-9) obtemos

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{2}{a}\left[\cos\frac{\pi x_1}{a}\,\text{sen}\,\frac{2\pi x_2}{a} + \text{sen}\,\frac{2\pi x_1}{a}\cos\frac{\pi x_2}{a}\right]$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{2}{a}\left[\cos\frac{\pi x_1}{a}\,\text{sen}\,\frac{2\pi x_2}{a} - \text{sen}\,\frac{2\pi x_1}{a}\cos\frac{\pi x_2}{a}\right]$$

onde tanto x_1 quanto x_2 se encontram no intervalo de $-a/2$ até $a/2$. Quando x_1 ou x_2 estão fora dessa faixa tanto ψ_+ quanto ψ_- são zero pois as autofunções de uma partícula são nulas. A integral de normalização de ψ_+ é

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_+^*\psi_+\,dx_1\,dx_2$$

$$= \int_{-a/2}^{a/2}\int_{-a/2}^{a/2}\frac{1}{2}\left(\frac{2}{a}\right)^2\left[\cos^2\frac{\pi x_1}{a}\,\text{sen}^2\,\frac{2\pi x_2}{a} + \text{sen}^2\,\frac{2\pi x_1}{a}\cos^2\frac{\pi x_2}{a}\right.$$

$$+ \cos\frac{\pi x_1}{a}\,\text{sen}\,\frac{2\pi x_2}{a}\,\text{sen}\,\frac{2\pi x_1}{a}\cos\frac{\pi x_2}{a}$$

$$\left. + \text{sen}\,\frac{2\pi x_1}{a}\cos\frac{\pi x_2}{a}\cos\frac{\pi x_1}{a}\,\text{sen}\,\frac{2\pi x_2}{a}\right]dx_1\,dx_2$$

$$= \frac{1}{2}\left[\int_{-a/2}^{a/2}\frac{2}{a}\cos^2\frac{\pi x_1}{a}\,dx_1\int_{-a/2}^{a/2}\frac{2}{a}\text{sen}^2\,\frac{2\pi x_2}{a}\,dx_2 + \int_{-a/2}^{a/2}\frac{2}{a}\text{sen}^2\,\frac{2\pi x_1}{a}\,dx_1\int_{-a/2}^{a/2}\cos^2\frac{\pi x_2}{a}\,dx_2\right.$$

$$+ \int_{-a/2}^{a/2}\frac{2}{a}\cos\frac{\pi x_1}{a}\,\text{sen}\,\frac{2\pi x_1}{a}\,dx_1\int_{-a/2}^{a/2}\frac{2}{a}\text{sen}\,\frac{2\pi x_2}{a}\cos\frac{\pi x_2}{a}\,dx_2$$

$$\left. + \int_{-a/2}^{a/2}\frac{2}{a}\text{sen}\,\frac{2\pi x_1}{a}\cos\frac{\pi x_1}{a}\,dx_1\int_{-a/2}^{a/2}\frac{2}{a}\cos\frac{\pi x_2}{a}\,\text{sen}\,\frac{2\pi x_2}{a}\,dx_2\right]$$

Cada um dos dois primeiros termos entre colchetes dá um, pois ambas as integrais são justamente as integrais de normalização para as autofunções normalizadas de uma partícula $\sqrt{2/a}\cos(\pi x/a)$ e $\sqrt{2/a}\,\text{sen}\,(2\pi x/a)$. Além disso, cada um dos dois últimos termos é nulo pois ambos são o produto de duas integrais cuja forma, e valor, é

$$\int_{-a/2}^{a/2}\cos\frac{\pi x}{a}\,\text{sen}\,\frac{2\pi x}{a}\,dx = 0$$

o que pode ser verificado em qualquer tabela de integrais definidas. Assim, a integral de normalização para ψ_+ fornece $(1/2)[1 + 1]$, onde o $1/2$ veio do quadrado do fator $1/\sqrt{2}$ em (9-8). Então verificamos que aquele fator normaliza corretamente ψ_+, fazendo com que sua integral de normalização seja um. Podemos também mostrar imediatamente que se chega às mesmas conclusões no que se refere a ψ_-.

Consultando uma tabela de integrais definidas, pode-se mostrar que a integral de $-a/2$ até $a/2$ de quaisquer duas autofunções senoidais *diferentes*, para uma partícula em um potencial de poço quadrado infinito, tem o valor zero. De fato, pode-se demonstrar, a partir de considerações gerais, que a integral, em todo o domínio de variação de x, de quaisquer duas autofunções diferentes de qualquer potencial particular, é nula. Esta propriedade é chamada *ortogonalidade*. Por causa da ortogonalidade das autofunções de uma partícula, somente 2 dos 2^2 termos na integral de normalização para qualquer autofunção de duas partículas, simétrica ou anti-simétrica, têm valor diferente de zero; e por causa da normalização das autofunções de uma partícula, esse valor é 1. Por esta razão, o fator $1/\sqrt{2}$ em (9-8) e (9-9) assegura que essas duas autofunções totais são normalizadas em todos os casos.

(b) Escreva expressões para o valor esperado da distância de separação D entre as partículas para o caso em que a autofunção espacial para o sistema de duas partículas é simétrica, e para o caso em que ela é anti-simétrica. Mostre então que em nenhum desses casos este valor esperado é afetado por uma troca das coordenadas das partículas.

A distância de separação D é o valor absoluto da diferença entre as coordenadas x das partículas. Isto é, $D = |x_2 - x_1| = |x_1 - x_2|$. O valor esperado $\overline{D}$ é, para o caso de ψ_+

$$\overline{D} = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \psi_+^* D \psi_+ \, dx_1 \, dx_2 = \int_{-a/2}^{a/2}\int_{-a/2}^{a/2} D\psi_+^2 \, dx_1 \, dx_2$$

$$= \frac{2}{a^2}\int_{-a/2}^{a/2}\int_{-a/2}^{a/2} |x_2 - x_1| \left[\cos^2\frac{\pi x_1}{a}\,\text{sen}^2\frac{2\pi x_2}{a} + \text{sen}^2\frac{2\pi x_1}{a}\cos^2\frac{\pi x_2}{a}\right.$$

$$\left. + \, 2\cos\frac{\pi x_1}{a}\,\text{sen}\,\frac{2\pi x_2}{a}\,\text{sen}\,\frac{2\pi x_1}{a}\cos\frac{\pi x_2}{a}\right] dx_1 \, dx_2$$

Analogamente, para o caso de ψ_-

$$\overline{D} = \frac{2}{a^2}\int_{-a/2}^{a/2}\int_{-a/2}^{a/2} |x_2 - x_1| \left[\cos^2\frac{\pi x_1}{a}\,\text{sen}^2\frac{2\pi x_2}{a} + \text{sen}^2\frac{2\pi x_1}{a}\cos^2\frac{\pi x_2}{a}\right.$$

$$\left. - \, 2\cos\frac{\pi x_1}{a}\,\text{sen}\,\frac{2\pi x_2}{a}\,\text{sen}\,\frac{2\pi x_1}{a}\cos\frac{\pi x_2}{a}\right] dx_1 \, dx_2$$

Algum trabalho seria necessário para calcular as integrais para estes dois casos. Mas podemos ver imediatamente que em ambos os casos os valores não são afetados permutando-se as coordenadas das partículas. A razão é que, nas duas integrais, nem o fator $|x_2 - x_1|$ nem o terceiro termo dentro dos colchetes se altera e, embora o primeiro termo entre colchetes se transforme no segundo termo, este se transforma no primeiro.

Podemos também ver que o valor de $\overline{D}$ obtido com a autofunção espacial simétrica é diferente do valor obtido com a autofunção espacial anti-simétrica, por causa da diferença de sinal do terceiro termo entre colchetes. Em outras palavras, a separação média entre as partículas num estado em que a autofunção espacial é simétrica é diferente daquela em que a autofunção espacial é anti-simétrica. Na seção 9-5 aprofundaremos a interpretação desses resultados, e veremos que eles conduzem a conseqüências muito interessantes. ▲

9-3 O PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO

Como resultado de uma análise de dados referentes a níveis de energia de átomos, a serem estudados a seguir, Pauli, em 1925, enunciou seu famoso *princípio de exclusão* (condição fraca):

Em um átomo multieletrônico nunca pode haver mais de um elétron ocupando o mesmo estado quântico.

A partir da análise de outros dados experimentais, Pauli estabeleceu que o princípio de exclusão representa uma propriedade de elétrons e não, especificamente, de átomos. O princípio de exclusão se aplica em qualquer sistema contendo elétrons.

Consideremos a autofunção total anti-simétrica de (9-9), para um caso em que ambas as partículas estão no mesmo estado quântico α, espacial e de spin. Ela é

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2) - \psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)] \equiv 0 \qquad (9\text{-}14)$$

A autofunção é identicamente nula. Então, se duas partículas são descritas pela autofunção total anti-simétrica, elas não podem estar em um estado com os mesmos números quânticos espaciais e de spin. As autofunções em questão foram obtidas sob a hipótese de que existem duas partículas idênticas, e que as interações entre elas podem ser desprezadas. Se existem mais de duas partículas idênticas e/ou suas interações devem ser consideradas, as autofunções totais têm formas diferentes, como veremos nos exemplos 9-2 e 9-3. Mas elas ainda podem ser usadas na obtenção de combinações lineares de simetria definida, simétrica ou anti-simétrica, e as combinações lineares anti-simétricas serão ainda identicamente nulas se *quaisquer duas* partículas estiverem no mesmo estado quântico. Em outras palavras, todas as autofunções totais anti-simétricas têm propriedades coerentes com as exigências do princípio de exclusão. Desse modo concluímos que existe uma expressão alternativa para o *princípio de exclusão* (condição forte):

Um sistema constituído de vários elétrons deve ser descrito por uma autofunção total anti-simétrica.

A condição especificada pelo segundo enunciado do princípio de exclusão é mais forte do que a especificada pelo primeiro enunciado, porque satisfaz a esta, e também satisfaz às exigências da indistinguibilidade, que impõe autofunções totais de simetria definida. A condição forte deve ser usada em cálculos de mecânica quântica objetivando precisão completa, mas a condição fraca, que é muito mais fácil de aplicar, é freqüentemente usada em cálculos aproximados. Na seção 9-5 discutiremos o uso dessas condições no tratamento de átomos multieletrônicos, e compararemos os resultados obtidos a partir da condição forte com os obtidos a partir da condição fraca.

Ao descobrir o princípio de exclusão, Pauli encontrou a resposta para um problema antigo referente à estrutura eletrônica de átomos multieletrônicos. Ele escreveu:

"A questão de por que os elétrons de um átomo no estado fundamental não estão todos ocupando a camada mais interna já tinha sido enfatizada por Bohr, em seus primeiros trabalhos, como sendo um problema fundamental. . . Entretanto, nenhuma explicação convincente desse fenômeno podia ser dada com base na mecânica clássica. Impressionou-me bastante que Bohr, naquela ocasião e em discussões posteriores, estivesse procurando uma explicação geral".

A explicação do problema proposto por Pauli era certamente geral. Os elétrons não podem todos ocupar o mesmo estado quântico representado pela camada mais interna do átomo porque o sistema deve ser descrito por autofunções totais anti-simétricas, que se anulam caso mais de um elétron esteja no mesmo estado quântico. Para enfatizar o quanto é fundamental esse problema, saltaremos um pouco adiante de nosso desenvolvimento da teoria para afirmar que se todos os elétrons de um átomo ocupassem a camada mais interna, então o átomo seria essencialmente como os de um gás nobre. Ele seria inerte e não se combinaria com outros átomos para formar moléculas. Se elétrons não obedecessem ao princípio de exclusão, isto seria válido

para todos os átomos. Então o universo inteiro seria radicalmente diferente. Por exemplo, sem moléculas não existiria vida!

EXEMPLO 9-2

Determine a forma da autofunção total anti-simétrica normalizada para um sistema de três partículas, no qual as interações entre as partículas podem ser ignoradas.

Isto é fácil de fazer notando-se que a autofunção total anti-simétrica para duas partículas

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

pode também ser escrita na forma do chamado *determinante de Slater*

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)\\ \psi_\beta(1)\psi_\beta(2)\end{vmatrix}$$

onde $2! = 2 \times 1 = 2$. A identidade dessas duas expressões pode ser verificada expandindo-se o determinante. Em forma de determinante, a extensão para três partículas é óbvia.

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{vmatrix}\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)\psi_\alpha(3)\\ \psi_\beta(1)\psi_\beta(2)\psi_\beta(3)\\ \psi_\gamma(1)\psi_\gamma(2)\psi_\gamma(3)\end{vmatrix}$$

onde $3! = 3 \times 2 \times 1 = 6$. A expansão deste determinante fornece

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{3!}}[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\psi_\gamma(3) + \psi_\beta(1)\psi_\gamma(2)\psi_\alpha(3)$$

$$+ \psi_\gamma(1)\psi_\alpha(2)\psi_\beta(3) - \psi_\gamma(1)\psi_\beta(2)\psi_\alpha(3)$$

$$- \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\psi_\gamma(3) - \psi_\alpha(1)\psi_\gamma(2)\psi_\beta(3)]$$

Cada termo dessa combinação linear é uma solução, para a mesma energia total, da equação de Schroedinger independente do tempo para uma função energia potencial em que as variáveis podem ser grupadas numa soma de termos em que cada um depende somente das coordenadas de uma única partícula, como em (9-2). Conseqüentemente, a combinação linear é também uma solução. Permutando os índices de partícula apropriados, como fizemos em (9-11) para um sistema de duas partículas, é fácil verificar que a combinação linear é anti-simétrica em relação à troca de quaisquer duas partículas. Ela também tem a propriedade de se anular, identicamente, se quaisquer duas partículas estiverem no mesmo estado quântico, espacial e de spin. Isto pode ser visto facilmente considerando-se o determinante, uma vez que é uma propriedade bem conhecida o fato de ser nulo um determinante que tenha duas linhas idênticas. Não é difícil reproduzir os procedimentos do exemplo 9-1 e mostrar que ψ_A é normalizada se $\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\psi_\gamma(3)$, e termos similares, são normalizados. ▲

Como é o caso dos elétrons, as características de simetria de outros tipos de partículas são estabelecidas experimentalmente. Determinou-se que sistemas de prótons, ou de nêutrons, e de algumas outras partículas, também devem ser descritos por autofunções totais anti-simétricas. Por outro lado, encontrou-se que sistema de fótons, átomos de hélio, e algumas outras partículas, devem ser descritos por autofunções totais simétricas. Existem fenômenos importantes associados às características de simetria das partículas simétricas. O exemplo mais espetacular é o comportamento "superfluido" do hélio líquido a temperaturas próximas do zero absoluto. Este, e outros exemplos, serão discutidos no Capítulo 11, que trata de propriedades gerais de sistemas contendo um grande número de partículas, simétricas ou anti-simétricas.

A tabela 9-1 apresenta vários tipos de partículas, sua característica de simetria, e também o valor do número quântico s, que especifica o módulo do seu momento angular de spin. Também estão indicados os dois nomes, *férmion* ou *bóson*, usados algumas vezes para distinguir as duas classes de partículas, de acordo com sua característica de simetria. É muito interessante notar que deve haver alguma conexão entre a característica de simetria de uma partícula e seu spin. O fato é que todas as partículas anti-simétricas têm spin semi-inteiro, tal como o elétron,

TABELA 9-1 Característica de Simetria de Várias Partículas.

Partícula	Simetria	Nome Genérico	Spin (s)
Elétron	Anti-simétrica	Férmion	1/2
Pósitron	Anti-simétrica	Férmion	1/2
Próton	Anti-simétrica	Férmion	1/2
Nêutron	Anti-simétrica	Férmion	1/2
Muon	Anti-simétrica	Férmion	1/2
Partícula α	Simétrica	Bóson	0
Átomo de hélio (estado fundamental)	Simétrica	Bóson	0
Méson π	Simétrica	Bóson	0
Fóton	Simétrica	Bóson	1
Dêuteron	Simétrica	Bóson	1

enquanto que todas as partículas simétricas têm spin zero ou inteiro. Essa conexão foi estudada por Pauli, e outros, usando formulações muito sofisticadas da mecânica quântica. Alguma compreensão de sua origem foi conseguida, porém no nível deste livro é adequado dizer-se que a característica de simetria de uma partícula deve ser considerada como uma propriedade básica, como sua massa, carga, e spin, a qual é determinada experimentalmente. Uma exceção desse enunciado é que a simetria de uma partícula composta, possuindo alta energia de ligação, como um átomo de hélio, pode ser imediatamente prevista a partir das simetrias de seus constituintes. (Se a partícula composta tem um número par de constituintes anti-simétricos, ela é simétrica.)

EXEMPLO 9-3

Determine a forma da autofunção total simétrica normalizada para um sistema de três partículas, em que as interações entre as partículas podem ser ignoradas.

Por analogia com a relação entre (9-8) e (9-9), a autofunção requerida pode ser obtida imediatamente escrevendo-se a combinação linear encontrada no exemplo 9-2 tomando-se positivos todos os sinais. Isto é

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{3!}}[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\psi_\gamma(3) + \psi_\beta(1)\psi_\gamma(2)\psi_\alpha(3)$$

$$+ \psi_\gamma(1)\psi_\alpha(2)\psi_\beta(3) + \psi_\gamma(1)\psi_\beta(2)\psi_\alpha(3)$$

$$+ \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\psi_\gamma(3) + \psi_\alpha(1)\psi_\gamma(2)\psi_\beta(3)]$$

Transparece imediatamente que essa combinação linear é simétrica em relação à permutação das coordenadas de quaisquer duas partículas. A normalização pode ser verificada usando-se o procedimento do exemplo 9-1. ▲

9-4 FORÇAS DE TROCA E O ÁTOMO DE HÉLIO

Dirigiremos agora a atenção para uma propriedade de partículas indistinguíveis que é, para dizer o mínimo, muito estranha. Considere um par de elétrons em um sistema em que se pode ignorar quaisquer interações explícitas (como a interação coulombiana) entre as duas partículas. De acordo com (9-9), a autofunção total do sistema pode ser escrita

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

Esta autofunção total anti-simétrica depende simultaneamente das variáveis espaciais e das variáveis de spin dos dois elétrons, uma vez que os símbolos $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ especificam conjuntos de três números quânticos espaciais mais um número quântico de spin. Para a presente discussão vamos reescrevê-la de tal modo que as variáveis espaciais e de spin ocorram em fatores separados, i.e.

$$(\text{autofunção total}) = (\text{autofunção espacial}) \times (\text{autofunção de spin})$$

Faremos também com que ambos os fatores tenham uma simetria definida em relação à troca das partículas. A anti-simetria da autofunção total pode então ser obtida multiplicando-se uma autofunção espacial simétrica por uma autofunção de spin anti-simétrica, ou multiplicando-se uma autofunção espacial anti-simétrica por uma autofunção de spin simétrica.

As autofunções espaciais normalizadas, simétrica e anti-simétrica, têm as formas usadas no exemplo 9-1

$$\text{autofunção espacial simétrica:} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \quad (9\text{-}15)$$

$$\text{autofunção espacial anti-simétrica:} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \quad (9\text{-}16)$$

onde $\psi_a(1)\psi_b(2)$ e $\psi_b(1)\psi_a(2)$ estão normalizadas. Cada símbolo da série $a, b, c, \ldots$ representa um conjunto particular dos três números quânticos espaciais somente (contrastando com $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$, que representam conjuntos de três números quânticos espaciais e um número quântico de spin). Evidentemente essas formas são muito *gerais*, existindo uma grande variedade de diferentes ψ_a e ψ_b para diferentes sistemas.

As formas das autofunções de spin, simétrica e anti-simétrica, constituem um problema um tanto distinto. A razão é que a variável de spin é discreta e não contínua, como uma variável espacial. Por exemplo, o spin de um elétron só pode ter duas orientações discretas em relação a qualquer eixo z uma vez que sua componente z é $+1/2$ ou $-1/2$, em unidade de $\hbar$. Funções contínuas, como as apresentadas na tabela 7-2 referente a autofunções espaciais de átomos monoeletrônicos, não podem portanto representar autofunções de spin. Para o caso de dois elétrons que não interagem, cada um deles tem duas orientações de spin possíveis, havendo somente quatro estados de spin possíveis para o sistema, e, em conseqüência, somente quatro autofunções de spin possíveis. Por serem tão poucas, podemos apresentar suas formas específicas. Se essas quatro autofunções de spin para o sistema são escritas de modo a terem simetrias definidas, então uma será anti-simétrica e as outras três serão simétricas. Empregam-se freqüentemente matrizes nas expressões matemáticas das autofunções de spin, mas aqui vamos escrevê-las

em termos de combinações dos símbolos $+1/2$ e $-1/2$ pois suas interpretações serão assim mais óbvias.

A única autofunção de spin anti-simétrica possível para dois elétrons sem interação é

$$\text{autofunção de spin anti-simétrica:} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[(+1/2, -1/2) - (-1/2, +1/2)] \quad (\text{singlete}) \quad (9\text{-}17)$$

Esta é uma combinação linear de um símbolo $(+1/2, -1/2)$ que especifica um estado onde as componentes z dos spins assumem os valores, em unidades de $\hbar$, $+1/2$ para o elétron 1 e $-1/2$ para o elétron 2, menos um símbolo $(-1/2, +1/2)$ que especifica um estado onde as componentes z são $-1/2$ para o elétron 1 e $+1/2$ para o elétron 2. Devido ao sinal menos entre os símbolos, a combinação linear é anti-simétrica em relação a uma troca dos dois elétrons, pois tal troca converteria o primeiro símbolo em $(-1/2, +1/2)$ e o segundo símbolo em $(+1/2, -1/2)$, mudando dessa forma o sinal da combinação linear. Esses símbolos e suas combinações lineares somente serão usados para descrever estados de spin, não havendo necessidade de outros tipos de manipulação. Por isso não necessitaremos aprofundar suas propriedades matemáticas (i.e., matriciais).

Existem três autofunções de spin simétricas possíveis

$$\text{autofunções de spin simétricas:} \quad \begin{array}{c} (+1/2, +1/2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[(+1/2, -1/2) + (-1/2, +1/2)] \\ (-1/2, -1/2) \end{array} \quad (\text{triplete}) \quad (9\text{-}18)$$

Sua simetria é óbvia pois a troca não provoca alteração da autofunção. Essas três autofunções descrevem os chamados estados de *triplete*, e a autofunção anti-simétrica descreve o chamado estado de *singlete*. Todas essas quatro autofunções de spin são normalizadas.

Uma interpretação física dos estados de singlete e de triplete pode ser obtida calculando-se, para cada estado, o módulo S' e a componente z, S'_z do *momento angular total de spin* $\mathbf{S}'$. Este vetor é

$$\mathbf{S}' = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \quad (9\text{-}19)$$

a soma dos momentos angulares de spin dos dois elétrons. Válido para todos os momentos angulares em mecânica quântica, S' e S'_z são quantizados de acordo com as relações

$$\begin{aligned} S' &= \sqrt{s'(s'+1)}\,\hbar \\ S'_z &= m'_s\hbar \end{aligned} \quad (9\text{-}20)$$

Os números quânticos obedecem às relações

$$\begin{aligned} m'_s &= -s', \ldots, +s' \\ s' &= 0, 1 \end{aligned} \quad (9\text{-}21)$$

As relações entre os números quânticos, obtidas quando S' e S'_z são calculados, podem ser representadas e explicadas pelas regras de adição vetorial usadas na seção 8-5. A figura 9-2 mostra a soma de dois vetores de comprimento $s = 1/2$ produzindo um vetor de comprimento $s' = 0$ ou 1, que pode ter, no segundo caso, componentes z iguais a $+1, 0, -1$. Como alertamos

anteriormente, esses diagramas de adição vetorial devem ser interpretados com precaução pois os vetores não são, de fato, momentos angulares. Porém eles conduzem efetivamente à noção de que nos três *estados de triplete*, que correspondem a $s' = 1, m'_s = +1$; $s' = 1, m'_s = 0$; $s' = 1, m'_s = -1$, os spins eletrônicos são *essencialmente paralelos*. No *estado de singlete*, $s' = 0, m'_s = 0$, os spins eletrônicos são *essencialmente antiparalelos*.

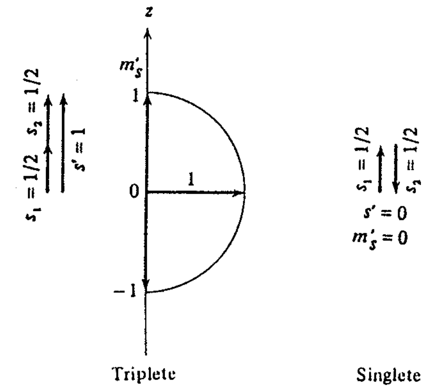


FIGURA 9-2. Diagramas vetoriais representando as regras para adicionar os números quânticos $s_1 = 1/2$ e $s_2 = 1/2$ para obter os valores possíveis dos números quânticos s' e m'_s. *Esquerda*: o valor máximo possível de s' é obtido quando um vetor de módulo s_1 é somado a um vetor paralelo de módulo s_2, produzindo $s' = s_1 + s_2 = 1/2 + 1/2 = 1$. O valor máximo possível para a componente z desse vetor fornece o valor máximo possível do número quântico m'_s e o valor mínimo possível para essa componente fornece o valor mínimo possível de m'_s. Os valores intermediários de m'_s (somente um nesse caso) diferem por inteiros. Então os valores possíveis são $m'_s = +1, 0, -1$. *Direita*: um vetor de módulo $s_1 = 1/2$ é somado a um vetor antiparalelo de módulo $s_2 = 1/2$ produzindo um vetor de módulo $s' = s_1 - s_2 = 1/2 - 1/2 = 0$. Um vetor cujo comprimento é zero só pode ter componente z nula, de modo que o único valor possível para m'_s é zero. O termo triplete se refere ao estado $s' = 1$ onde três valores possíveis para m'_s ocorrem; o termo singlete se refere ao estado $s' = 0$ onde somente ocorre um valor de m'_s.

A figura 9-3 tenta mostrar os momentos angulares; porém, como não pode representar verdadeiramente as combinações lineares em (9-17) e (9-18), ela é um tanto simplista.

Empregaremos agora essas idéias para explicar uma propriedade fundamental para um sistema constituído de dois elétrons. Se os spins dos elétrons são "paralelos" e a autofunção de spin é uma dos tripletes simétricos de (9-18), a autofunção espacial deve ser anti-simétrica como em (9-16), de modo a obter-se a *autofunção total anti-simétrica*. Consideremos tal situação para um caso em que as variáveis espaciais dos dois elétrons tenham aproximadamente os mesmos valores. Então $\psi_a(1) \simeq \psi_a(2)$ pois o lado esquerdo é calculado com as coordenadas do elétron 1, que são quase iguais às do elétron 2 com as quais o lado direito é calculado. Pela mesma razão, $\psi_b(1) \simeq \psi_b(2)$. Como conseqüência

$$\psi_a(1)\psi_b(2) \simeq \psi_b(1)\psi_a(2)$$

Neste caso o valor da autofunção espacial anti-simétrica é

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \simeq \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_b(1)\psi_a(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] = 0$$

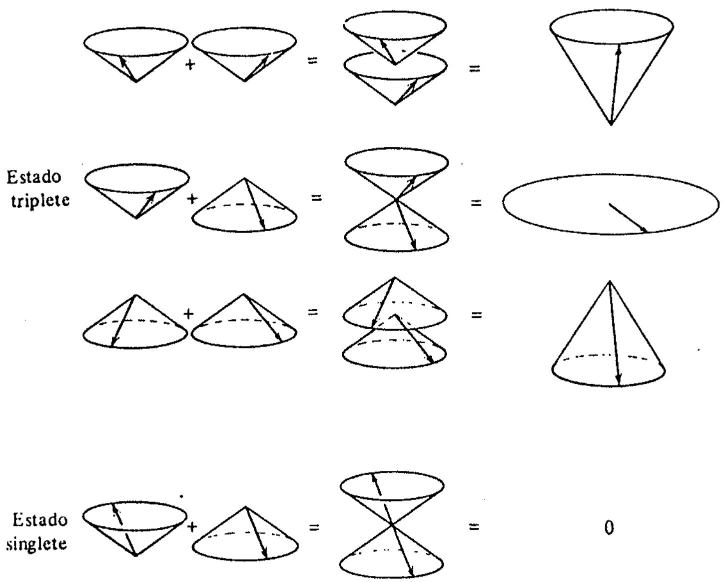


FIGURA 9-3. *Estado de triplete*: dois vetores representando momentos angulares de spin de módulos $S_1 = S_2 = \sqrt{(1/2)(1/2 + 1)}\,\hbar$ precessionam aleatoriamente em torno do eixo vertical z, porém com uma orientação relativa de modo a permanecerem quase paralelos. Se suas componentes z são ambas positivas, $S_{1z} = S_{2z} = +(1/2)\hbar$, ou ambas negativas, $S_{1z} = S_{2z} = -(1/2)\hbar$, sua soma é um vetor de spin total cujo módulo $S' = \sqrt{1(1 + 1)}\,\hbar$ e cujas componentes z positiva ou negativa são, respectivamente, $S'_z = +1\,\hbar$ ou $S'_z = -1\,\hbar$. Se os vetores de spin tiverem componentes z de sinal oposto, mas precessionam de modo a permanecerem quase paralelos, o vetor de spin total terá uma componente z nula, $S'_z = 0$, porque precessionará num plano perpendicular ao eixo z, mas terá ainda módulo $S' = \sqrt{1(1 + 1)}\,\hbar$. Estas são as três possibilidades que ocorrem no estado de triplete. *Estado de singlete*: se os dois vetores de spin têm componentes z de sinal oposto e precessionam de modo a permanecerem essencialmente antiparalelos, então o vetor de spin total terá componente z nula, $S'_z = 0$, pois terá módulo nulo, $S' = 0$. Este é o estado de singlete. Em certo sentido, os dois vetores de spin estão fora de fase nesse estado. No mesmo sentido, os dois vetores estão em fase no estado de triplete com $S'_z = 0$. Estas fases estão relacionadas com os sinais menos e mais que aparecem entre os termos nas combinações lineares associadas às autofunções de spin totais de (9-17) e (9-18).

O resultado é que a densidade de probabilidade será muito pequena quando os elétrons do estado de triplete tiverem coordenadas semelhantes, i. e., quando eles estiverem perto um do outro. Como há pouca probabilidade de encontrá-los juntos, os *elétrons de estado de triplete se comportam como se repelissem um ao outro*. Isto nada tem a ver com uma repulsão coulombiana, pois supusemos, logo no início de nosso tratamento, não existirem interações explícitas entre os elétrons. Isto tem a ver com as propriedades das autofunções espaciais anti-simétricas.

Autofunções espaciais simétricas têm propriedades inversas. Se a autofunção espacial para os dois elétrons é simétrica, e eles têm coordenadas com valores semelhantes, então aquela autofunção é

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \simeq \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_b(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] = \sqrt{2}\,\psi_b(1)\psi_a(2)$$

pois teremos novamente $\psi_a(1) \simeq \psi_a(2)$ e $\psi_b(1) \simeq \psi_b(2)$. Assim a densidade de probabilidade

terá o valor $2\psi_b^*(1)\psi_a^*(2)\psi_b(1)\psi_a(2)$ quando os elétrons com uma autofunção espacial simétrica estiverem próximos um do outro. Este é o dobro do valor médio, sobre o espaço todo, da densidade de probabilidade para a autofunção espacial simétrica (pois $\psi_b(1)\psi_a(2)$ é normalizada de modo que a integral de $\psi_b^*(1)\psi_a^*(2)\psi_b(1)\psi_a(2)$ em todo o espaço vale um, assim como a integral em todo o espaço da densidade de probabilidade associada à autofunção espacial simétrica). Existe então uma probabilidade particularmente alta de encontrar os dois elétrons sem interação próximos um do outro se sua autofunção espacial é simétrica. Assim, se os spins dos dois elétrons são "antiparalelos", a autofunção de spin é o singlete anti-simétrico, como em (9-17), a autofunção espacial deve ser simétrica, como em (9-15), e os *elétrons de estado de singlete se comportam como se atraíssem um ao outro* pois há uma probabilidade alta de encontrá-los próximos um do outro.

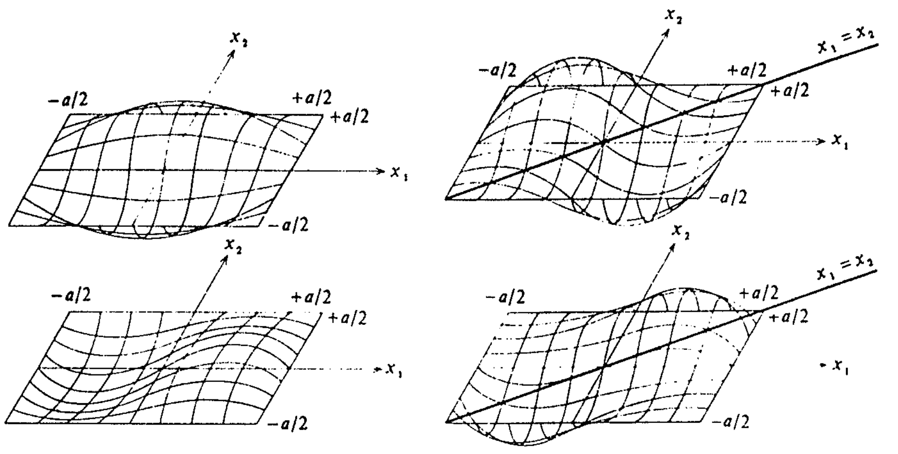


FIGURA 9-4. Desenho da autofunção espacial anti-simétrica ψ_-, do exemplo 9-1, para um sistema de duas partículas idênticas sem interação em um potencial de poço quadrado infinito, de largura a, unidimensional, quando uma partícula ocupa o estado fundamental com autofunção $\sqrt{2/a}$ cos $(\pi x/a)$ e a outra ocupa o primeiro estado excitado com autofunção $\sqrt{2/a}$ sen $(\pi x/a)$. *Em cima à esquerda*: o primeiro termo de ψ_- é mostrado construindo-se a superfície cuja distância acima ou abaixo do plano x_1, x_2 é o valor positivo ou negativo de $(2/a)$ cos $(\pi x_1/a)$ sen $(2\pi x_2/a)$. *Embaixo à esquerda*: a superfície que descreve o segundo termo de ψ_-, i. e., $(2/a)$ sen $(2\pi x_1/a)$ cos $(\pi x_2/a)$. *Em cima, à direita*: $1/\sqrt{2}$ vezes a diferença entre o primeiro e o segundo termo, que apresenta a geometria da própria ψ_-. Transparece que o valor de ψ_- é zero ao longo da linha $x_1 = x_2$, e que é pequeno em qualquer região próxima dessa linha. Assim, a densidade de probabilidade $\psi_-^*\psi_-$ é muito pequena onde $x_1 \simeq x_2$, sendo, dessa forma, muito pequena a probabilidade de ocorrer essa condição. *Embaixo, à direita*: $1/\sqrt{2}$ vezes a soma do termo $(2/a)$ cos $(\pi x_1/a)$ sen $(2\pi x_2/a)$ com o termo $(2/a)$ sen $(2\pi x_1/a)$ cos $(\pi x_2/a)$, mostrando a autofunção espacial simétrica ψ_+ para o sistema. Esta autofunção tem seus máximos ao longo da linha $x_1 = x_2$. A densidade de probabilidade $\psi_+^*\psi_+$, em conseqüência, tem seus maiores valores quando as duas partículas estão no mesmo local do poço unidimensional, e, dessa forma, concluímos que há uma alta probabilidade de encontrá-las próximas uma da outra.

A figura 9-4 ilustra as simetrias das superfícies representando as dependências em x_1 e x_2 de uma autofunção espacial típica, anti-simétrica ou simétrica, para um sistema unidimensional de duas partículas idênticas sem interação. O caso particular simples apresentado considera uma das partículas ocupando o estado fundamental de um poço de potencial quadrado infinito, de largura a, para o qual a autofunção tem a forma de meia-onda co-senoidal, e a outra partícula ocupando o primeiro estado excitado do mesmo potencial, para o

qual a autofunção tem a forma de uma onda inteira senoidal. A superfície de cima representa uma situação em que a partícula cuja coordenada é x_1 está no estado fundamental (notar a meia-onda co-senoidal na direção x_1), e a partícula cuja coordenada é x_2 está no primeiro estado excitado (notar a onda inteira senoidal na direção x_2). Como partículas idênticas são indistinguíveis, é igualmente possível que o sistema esteja em uma situação em que a partícula com coordenada x_1 ocupe o primeiro estado excitado e a partícula com coordenada x_2 ocupe o estado fundamental. Esta situação está descrita na segunda superfície, a contar de cima. Na mecânica quântica, ambas as situações são permitidas ao se tomar como *autofunção* para o sistema uma combinação linear em que as autofunções que descrevem as duas situações mencionadas têm o mesmo peso. Isto pode ser feito por adição ou subtração. Subtraindo-se, obtemos a autofunção espacial anti-simétrica do sistema, ilustrada na terceira superfície; adicionando-se, obtemos a autofunção espacial simétrica do sistema, ilustrada na superfície de baixo. O ponto de interesse particular aqui é que a autofunção espacial anti-simétrica é nula ao longo da linha $x_1 = x_2$ correspondente à situação em que as duas partículas têm mesma localização, enquanto que a autofunção espacial simétrica tem seus máximos ao longo desta mesma linha. Assim, a densidade de probabilidade $\psi^*\psi$, calculada quando as coordenadas das duas partículas tiverem aproximadamente os mesmos valores, será muito pequena para o caso anti-simétrico, e muito grande para o caso simétrico.

Na mecânica clássica poderia aparecer uma situação aproximadamente análoga em um sistema contendo duas partículas idênticas, se nenhum esforço fosse feito para distingui-las experimentalmente, no sentido de que a *função probabilidade* que descreve o sistema seria uma combinação linear de partes iguais (uma, a partícula 1 ocupando o estado de menor energia e a partícula 2 ocupando um estado de energia mais alta, e outra, a partícula 1 ocupando o estado excitado e a partícula 2 ocupando o estado fundamental). Porém, o único resultado possível para essa situação não tem analogia com os dois resultados quânticos nitidamente diferentes, porque em mecânica quântica trabalha-se com autofunções que podem exibir interferências, pois podem ter qualquer sinal (e mesmo serem complexas), e é a partir delas que as probabilidades são calculadas; enquanto que na mecânica clássica trabalha-se diretamente com probabilidades, as quais, sendo necessariamente positivas, não podem interferir.

Se o estudante visualizar figuras semelhantes, poderá perceber por que existe a mesma diferença marcante entre as autofunções espaciais simétrica e anti-simétrica quando as partículas ocupam quaisquer dois estados diferentes de um potencial de poço quadrado infinito, ou qualquer outro potencial de uma, duas ou três dimensões. Para um sistema contendo mais do que duas partículas idênticas, essas conclusões também são obtidas para autofunções espaciais que sejam anti-simétricas, ou simétricas, em relação à troca de coordenadas de quaisquer duas partículas, pois a geometria dos termos nas autofunções envolvendo as duas coordenadas pode ser analisada do mesmo modo utilizado para um sistema contendo somente duas partículas.

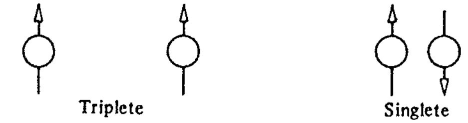


FIGURA 9-5. Ilustração esquemática da tendência dos elétrons se manterem relativamente afastados num estado de triplete, e da tendência dos elétrons se manterem relativamente próximos num estado de singlete.

Os casos de triplete e de singlete para um sistema de dois elétrons está ilustrado esquematicamente na figura 9-5. A exigência de que uma descrição precisa do sistema deve utilizar uma autofunção total que seja anti-simétrica pela troca das partículas conduz a um acoplamento entre suas variáveis espaciais e de spin. As partículas se comportam como se seu movimento fosse influenciado por uma força cujo sinal depende da orientação relativa de seus spins. Esta é a chamada *força de troca*. Trata-se de um efeito puramente quântico e que não tem análogo clássico.

Não surgem forças de troca entre dois elétrons que estejam sempre obrigados a permanecerem bastante afastados um do outro. Um exemplo é o dos elétrons em dois átomos de hidrogênio que se encontram bem distantes entre si. De fato, nenhuma das exigências de indistinguibilidade necessita ser considerada para um par de partículas idênticas que estejam de tal forma

separadas que suas funções de onda não se superpõem. A razão é simplesmente que essas partículas podem ser distinguidas uma da outra através de medidas apropriadas.

Forças de troca surgem de fato entre dois elétrons no mesmo átomo, ou dois nêutrons ou prótons no mesmo núcleo. Mostraremos isso ao considerarmos os níveis de menor energia do átomo de hélio.

EXEMPLO 9-4

O tratamento mais simples, porém aproximado, do átomo de hélio ignora a interação coulombiana entre seus dois elétrons, e considera a energia total do átomo como sendo a soma das energias de cada elétron, calculadas como se cada um pertencesse a um átomo monoeletrônico com núcleo de $Z = 2$. Use esse tratamento para prever as energias dos estados fundamental e primeiro excitado do átomo.

De (7-22), expressão para os autovalores de um átomo monoeletrônico, obtém-se

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n_1^2} - \frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n_2^2}$$

$$= -\frac{4 \times 13{,}6 \text{ eV}}{n_1^2} - \frac{4 \times 13{,}6 \text{ eV}}{n_2^2}$$

onde utilizamos $Z = 2$. No estado fundamental, os números quânticos n_1 e n_2 são ambos iguais a 1, e obtemos

$$E = -(4 + 4) \times 13{,}6 \text{ eV} = -109 \text{ eV}$$

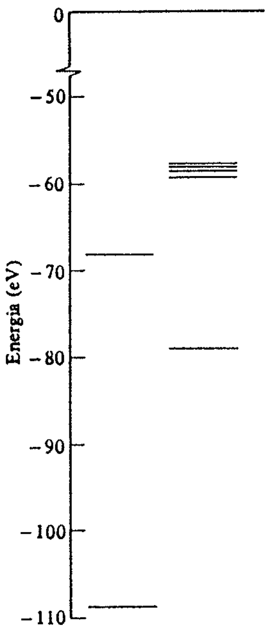


FIGURA 9-6. *Esquerda*: níveis de energia do hélio previstos por um tratamento em que a interação elétron-elétron é ignorada. *Direita*: estado fundamental e quatro primeiros estados excitados do hélio, determinados a partir do espectro observado.

No primeiro estado excitado, um desses números quânticos vale 1 e o outro vale 2. Neste caso obtemos

$$E = -(4 + 1) \times 13{,}6 \text{ eV} = -68 \text{ eV}$$

As energias previstas são mostradas no lado esquerdo do diagrama de níveis de energia da figura 9-6. O lado direito dessa figura mostra as energias dos primeiros níveis do hélio obtidas a partir de medidas do espectro ótico de emissão desse átomo. As previsões são bastante aproximadas porque a interação coulombiana entre os dois elétrons no átomo não é, na realidade, desprezível em comparação com as interações coulombianas entre cada elétron e o núcleo, como foi suposto nesse tratamento simples, e também porque o tratamento ignora as forças de troca. ▲

A figura 9-7 indica a origem dos primeiros níveis de energia do átomo de hélio. O lado esquerdo da figura mostra as energias que seriam encontradas, como no exemplo 9-4, se não existisse interação entre seus elétrons. Se este fosse o caso, a energia total seria apenas a soma das energias de cada elétron, calculadas como se cada um pertencesse a um átomo monoeletrônico com núcleo de $Z = 2$, em estados descritos por autofunções de átomos monoeletrônicos com os números quânticos indicados. O centro da figura mostra, em parte, o efeito da interação coulombiana entre os elétrons. Como essa energia de interação é positiva, pois as cargas dos dois elétrons têm o mesmo sinal, os níveis se elevam. Além disso, o nível superior se divide em dois. A razão é que os elétrons estão, em média, um pouco mais afastados um do outro quando um deles tem $n = 1, l = 0$, e o outro tem $n = 2, l = 0$, do que quando um deles tem $n = 1, l = 0$ e o outro tem $n = 2, l = 1$. Isto pode ser constatado observando-se as densidades de probabilidade radiais para átomos monoeletrônicos da figura 7-5. Como a energia associada à interação cou-

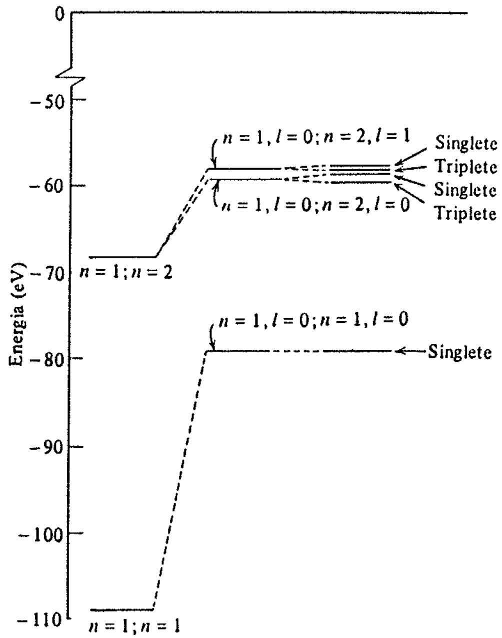


FIGURA 9-7. Níveis de energia mais baixos do hélio. *Esquerda*: níveis que seriam encontrados caso não existisse interação entre seus elétrons. *Centro*: níveis que seriam encontrados considerando-se esta interação coulombiana mas ignorando-se as forças de troca. *Direita*: níveis que seriam encontrados considerando-se a interação coulombiana e as forças de troca. Estes níveis estão em acordo excelente com os observados experimentalmente, e mostrados à direita da figura 9-6.

lombiana entre os elétrons é inversamente proporcional à separação entre eles, a energia do átomo é aumentada menos para o primeiro conjunto de números quânticos, e a degenerescência relativa ao número quântico l (encontrado em átomos monoeletrônicos) é removida por esta interação. O lado direito da figura 9-7 mostra o efeito da força de troca. Nos estados de triplete os elétrons tendem a permanecerem afastados um do outro, e no estado de singlete tendem a se manterem próximos. Por isso, a interação coulombiana entre eles é relativamente menos eficiente para aumentar a energia do átomo nos estados de triplete, e relativamente mais eficiente no estado de singlete. Parte da degenerescência em m_s (de átomos monoeletrônicos) é também removida pela interação coulombiana entre os elétrons, e os níveis se dividem, mais uma vez, em níveis de estado de singlete e de estados de triplete. Estes são os níveis de energia observados em medidas do espectro do átomo de hélio. Resultados quantitativos em bom acordo com os experimentais podem ser obtidos da mecânica quântica, adicionando-se às energias obtidas no exemplo 9-4 os valores esperados das energias associadas à repulsão entre os dois elétrons. Autofunções totais anti-simétricas, compostas de autofunções de átomos monoeletrônicos para $Z = 2$, são usadas no cálculo dos valores esperados.

É particularmente interessante notar na figura 9-7 que não há nível triplete correspondendo ao nível singlete, no estado fundamental do hélio. Ele está ausente porque a autofunção espacial anti-simétrica, que deve ser usada no produto com a autofunção simétrica do triplete de spin, tem a forma

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(1)\psi_a(2)] \equiv 0$$

O valor é identicamente nulo no estado fundamental pois os números quânticos espaciais para os dois elétrons têm os mesmos valores, $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$. De acordo com o princípio de exclusão, somente o nível singlete aparece no estado fundamental, pois os números quânticos de spin dos dois elétrons devem ser diferentes; i. e., os dois elétrons devem ter spins "antiparalelos". Historicamente a argumentação foi apresentada em ordem inversa. A inexistência desse nível triplete, obtida a partir da análise do espectro do hélio, constituiu a primeira evidência que conduziu Pauli à descoberta do princípio de exclusão.

9-5 TEORIA DE HARTREE

Começamos aqui o estudo quântico de átomos multieletrônicos que ocupará o restante deste capítulo e o próximo. Comparados com sistemas unidimensionais, ou mesmo com átomos monoeletrônicos, os átomos multieletrônicos são bastante complicados. Porém, é possível tratá-los de forma razoável, usando uma sucessão de aproximações. Somente as interações mais fortes a que estão submetidos os elétrons são consideradas na primeira aproximação, e, então, o tratamento é tornado mais exato em aproximações sucessivas que levam em conta as interações mais fracas. Dessa forma o tratamento é dividido em uma série de etapas, nenhuma delas sendo demasiado difícil. Os resultados obtidos certamente justificarão o esforço despendido porque teremos uma compreensão detalhada dos átomos, que são os constituintes de tudo no universo. Além disso, os procedimentos usados são importantes por si mesmos porque constituem exemplos típicos dos que são utilizados em problemas reais de ciência e engenharia, contrastando com os problemas artificiais de muitos livros-texto de ciência e engenharia.

Na primeira aproximação usada ao tratar-se um átomo multieletrônico de número atômico Z, devemos considerar a interação coulombiana entre cada um de seus Z elétrons de carga $-e$ e seu núcleo de carga $+Ze$. Por causa da importância da carga nuclear, esta é a interação individual mais forte a que está submetido cada elétron. Porém mesmo na primeira aproximação

devemos também considerar as interações coulombianas entre cada elétron e todos os outros elétrons no átomo. Essas interações são individualmente mais fracas do que a interação entre cada elétron e o núcleo, mas, como vimos no caso do átomo de hélio no exemplo 9-4, elas certamente não são desprezíveis. Além disso, em um átomo multieletrônico típico existem tantas interações entre um elétron e todos os outros elétrons que seu efeito resultante é muito forte, exceto se o elétron estiver razoavelmente próximo do núcleo. Isto está ilustrado na figura 9-8.

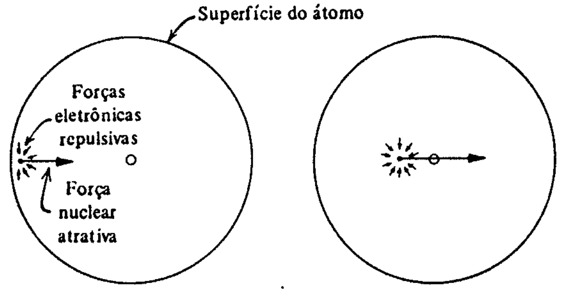


FIGURA 9-8. *Esquerda*: a força atrativa intensa exercida pelo núcleo sobre um elétron próximo da superfície de um átomo, e as forças repulsivas de menor intensidade exercidas pelos outros elétrons. O efeito resultante das forças repulsivas é importante porque elas tendem a se reforçar mutuamente. *Direita*: a força atrativa muito intensa exercida pelo núcleo sobre um elétron próximo ao centro de um átomo, e as forças repulsivas menos intensas exercidas pelos demais elétrons. Aqui as forças repulsivas tendem a se cancelar mutuamente.

Por outro lado, a primeira aproximação não deve ser tão complicada que a equação de Schroedinger, à qual ela conduz, seja insolúvel. Na prática, este requisito significa que na primeira aproximação *os elétrons do átomo devem ser tratados como se seus movimentos fossem independentes* de modo que o comportamento de um dado elétron não dependa do movimento dos outros. Então a equação de Schroedinger independente do tempo para o sistema pode ser separada em um conjunto de equações, uma para cada elétron, que pode ser resolvido sem demasiada dificuldade, pois cada equação depende somente das coordenadas de um único elétron. Notar que assim foram obtidas as soluções, (9-3), da equação de Schroedinger independente do tempo, (9-1), para duas partículas se movendo independentemente em uma caixa.

As exigências dos dois últimos parágrafos conflitam entre si – a interação coulombiana entre os elétrons deve ser considerada, mas os elétrons devem ser tratados como se eles se movessem independentemente. Um compromisso entre essas exigências é obtido supondo que cada elétron se move *independentemente* em um potencial *resultante* $V(r)$, esfericamente simétrico, onde r é a coordenada radial do elétron, relativa ao núcleo. O potencial resultante é a soma do potencial de Coulomb atrativo, esfericamente simétrico, devido ao núcleo, com um potencial repulsivo, esfericamente simétrico, que representa o efeito médio das interações coulombianas, repulsivas entre um elétron típico e seus $Z - 1$ colegas. Pode ser observado na figura 9-8 que muito próximo do centro do átomo o comportamento do potencial resultante que age sobre o elétron deve ser essencialmente parecido com o do potencial de Coulomb devido à carga nuclear $+Ze$. A razão é que nessa região as interações do elétron considerado com os demais tendem a se cancelar. Pode também ser visto na figura que muito afastado do centro o comportamento do potencial resultante deve ser essencialmente parecido com o potencial de Coulomb devido a uma carga resultante $+e$, que representa a carga nuclear $+Ze$ blindada pela carga $-(Z - 1)e$ dos demais elétrons.

Este procedimento de introduzir um potencial resultante ou efetivo é encontrado no estudo de muitos campos da física. Por exemplo, no Capítulo 15, encontraremos que um potencial resultante é a base do "modelo de camadas" que fornece uma descrição relativamente simples, porém muito útil, do comportamento de nêutrons e prótons em um núcleo.

Poderia parecer que não existe maneira de determinar o potencial resultante de um átomo, para distâncias intermediárias de seu centro. O problema é que esse potencial obviamente depende dos detalhes da distribuição de carga dos elétrons, e esta não é conhecida antes de serem obtidas soluções para a equação de Schroedinger que contém o potencial resultante. Porém é possível tratar esse problema exigindo-se que o potencial resultante seja *autoconsistente*. Isto é, ao se calcular a distribuição de carga eletrônica a partir do potencial resultante correto e usando essa distribuição de carga, calcula-se o potencial resultante, exige-se que este potencial (final) seja o mesmo que aquele (inicial) usado para determinar a distribuição de carga. Como veremos, essa condição de autoconsistência é suficiente para determinar o potencial resultante correto.

A maior parte do trabalho nesse campo foi realizada por Douglas Hartree e colaboradores, começando em 1928 e continuando até hoje. Este trabalho se propõe a resolver a equação de Schroedinger independente do tempo para um sistema de Z elétrons movendo-se *independentemente* no átomo. Esta equação é análoga à do problema de dois elétrons que se movem independentemente em uma caixa, (9-1), no sentido de que o potencial total do átomo pode ser escrito como a soma de um conjunto de Z potenciais resultantes $V(r)$ idênticos, cada um dependendo da coordenada radial r de um único elétron. Conseqüentemente, a equação pode ser separada em um conjunto de Z equações de Schroedinger independentes do tempo, todas elas tendo a mesma forma, cada uma descrevendo um elétron movendo-se independentemente no seu potencial resultante. Uma equação de Schroedinger independente do tempo típica para um elétron é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2\,\psi(r,\theta,\varphi) + V(r)\psi(r,\theta,\varphi) = E\psi(r,\theta,\varphi) \qquad (9\text{-}22)$$

Aqui r, θ, φ são as coordenadas polares esféricas do elétron típico: ∇_r^2 é o operador laplaciano nestas coordenadas, de (7-13); E é a energia total do elétron; $V(r)$ é seu potencial resultante; e $\psi(r,\theta,\varphi)$ é a autofunção do elétron. A energia total do átomo é a soma destas Z energias totais. A autofunção total para o átomo é composta de produtos destas Z autofunções que descrevem os elétrons independentes. Inicialmente não é conhecida a forma exata do potencial resultante $V(r)$ atuando sobre o elétron típico, porém ela pode ser determinada através de um tratamento autoconsistente caracterizado pelas seguintes etapas:

1. Uma primeira aproximação para a forma de $V(r)$ é obtida tomando-se

$$V(r) = \begin{cases} -\dfrac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} & r \to 0 \\[2ex] -\dfrac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} & r \to \infty \end{cases} \qquad (9\text{-}23)$$

e considerando-se uma interpolação razoável para valores intermediários de r. Esta aproximação é baseada na idéia, mencionada previamente, de que um elétron muito próximo do núcleo sente predominantemente a atração de Coulomb exercida por sua carga $+Ze$, enquanto que um elétron muito afastado do núcleo sente apenas a atração de uma carga $+e$ porque o núcleo está blindado pelos demais $(Z-1)$ elétrons que o envolvem.

2. A equação de Schroedinger independente do tempo para um elétron típico, (9-22), é resolvida para o potencial resultante $V(r)$ obtido na etapa precedente. Isto não é fácil de fazer porque a parte radial da equação deve ser resolvida por integração numérica, como no Apêndice F, pois $V(r)$ é uma função complicada. As autofunções para um elétron típico, determinadas nesta etapa, são: $\psi_\alpha(r,\theta,\varphi)$, $\psi_\beta(r,\theta,\varphi)$, $\psi_\gamma(r,\theta,\varphi)$, . . . Elas são listadas em ordem de energia crescente dos autovalores correspondentes: E_α, E_β, E_γ, . . . Cada símbolo, α, β, γ, . . . , se refere a um conjunto completo de três números quânticos espaciais e um número quântico de spin para o elétron.

3. Para obter o estado fundamental do átomo, os estados quânticos de seus elétrons são preenchidos de modo a minimizar a energia total e também a satisfazer a condição fraca do princípio de exclusão. Isto é, os estados são preenchidos em ordem de energia crescente, com um elétron em cada estado, como está ilustrado esquematicamente na figura 9-9. Assim a autofunção para o primeiro elétron será $\psi_\alpha(r_1, \theta_1, \varphi_1)$, a autofunção para o segundo será $\psi_\beta(r_2, \theta_2, \varphi_2)$, e assim por diante para as Z autofunções correspondentes aos Z menores autovalores, obtidos na etapa precedente.

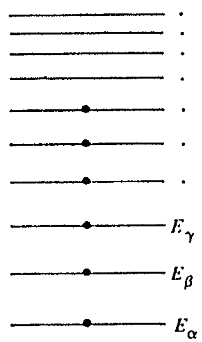


FIGURA 9-9. Um diagrama esquemático de níveis de energia ilustrando o efeito do princípio de exclusão ao limitar a população de cada estado quântico de um átomo com seis elétrons. Notar que a energia total do átomo seria muito mais negativa se o princípio de exclusão não atuasse. O diagrama não indica que muitos estados quânticos são na realidade degenerados, tampouco os espaços entre os níveis correspondem a uma descrição realista.

4. As distribuições de carga eletrônica do átomo são então calculadas a partir das autofunções determinadas na etapa precedente. Isto é feito considerando-se a distribuição de carga para cada elétron como sendo o produto de sua carga $-e$ pela sua função densidade de probabilidade $\psi^*\psi$. A justificativa é que $\psi^*\psi$ determina a probabilidade de encontrar-se a carga nas diferentes regiões do átomo. As distribuições de carga dos $Z-1$ elétrons representativos são adicionadas à distribuição de carga nuclear, uma carga pontual $+Ze$ situada na origem, para definir a distribuição de carga total do átomo tal como é vista por um elétron típico.

5. A lei de Gauss da eletrostática é usada para calcular o campo elétrico produzido pela distribuição total de carga obtida na etapa precedente. A integral desse campo elétrico é então calculada a fim de obter-se uma estimativa mais precisa do potencial resultante $V(r)$ atuando sobre um elétron típico. O novo $V(r)$ encontrado difere em geral da estimativa realizada na etapa 1.

6. Se ele é apreciavelmente diferente, o procedimento inteiro é repetido, começando na etapa 2 e usando o novo $V(r)$. Depois de vários ciclos $(2 \to 3 \to 4 \to 5 \to 2 \to 3 \to 4 \to 5 \to \cdots)$ o

$V(r)$ obtido ao fim de um ciclo é essencialmente o mesmo que o usado no início. Este $V(r)$ é então o potencial resultante autoconsistente, e as autofunções calculadas a partir desse potencial descrevem os elétrons no estado fundamental do átomo multieletrônico.

No procedimento de Hartree, a condição fraca do princípio de exclusão é satisfeita pelo requisito da etapa 3, quando somente um elétron ocupa cada estado quântico. Porém a condição forte não é satisfeita pois não são usadas autofunções totais anti-simétricas. A razão é que uma autofunção anti-simétrica envolveria uma combinação linear de $Z! = Z(Z-1)(Z-2)\ldots 1$ termos, que é um número extremamente grande para todos os átomos excetuando aqueles de Z muito pequeno. O procedimento já é difícil tal como está proposto, e a utilização de autofunções anti-simétricas torná-lo-ia muito mais difícil. De todo modo, o efeito principal da utilização de autofunções totais anti-simétricas seria diminuir a distância entre certos pares de elétrons e aumentar a de outros. Isto deixa essencialmente inalterada a distribuição média da carga eletrônica do átomo. Como a distribuição média da carga eletrônica é a quantidade importante na aproximação tratada por Hartree, a utilização de autofunções que não têm uma simetria definida não introduz um erro significativo. Isto foi verificado por Fock. Ele fez cálculos usando autofunções totais anti-simétricas para uma seleção restrita de átomos, e comparou seus resultados com os obtidos por Hartree. Entretanto, quando discutirmos no próximo capítulo os estados excitados de átomos, teremos que levar em conta o fato de que devemos usar autofunções totais anti-simétricas para obtermos uma descrição completamente precisa de um sistema de elétrons. Os cálculos de Fock, e os que consideraremos no próximo capítulo, são realizáveis porquanto, por razões que veremos, somente é realmente necessário anti-simetrizar a parte da autofunção total que descreve o comportamento de um número limitado de elétrons em uma "subcamada parcialmente cheia".

É um fato interessante de história recordar que se utilizou um dos primeiros grandes computadores digitais para executar cálculos de Hartree. O computador usava relés como elementos de comutação, em vez dos transistores usados nos computadores modernos. Porém, mesmo com computadores modernos os cálculos são tão demorados que resultados para uma grande variedade de átomos foram obtidos somente na década de 1960 por Herman e Skillman. Estes resultados fornecem uma explicação muito satisfatória das características essenciais de todos os átomos multieletrônicos em seus estados fundamentais. Como veremos, a explicação não é indevidamente complicada.

9-6 RESULTADOS DA TEORIA DE HARTREE

As autofunções encontradas na teoria de Hartree, para o elétron no potencial resultante esfericamente simétrico de um átomo multieletrônico, são estreitamente relacionadas com as autofunções discutidas no Capítulo 7 para o elétron de um átomo monoeletrônico. De fato, as autofunções de Hartree podem ser escritas

$$\psi_{nlm_lm_s}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)(m_s) \quad (9\text{-}24)$$

As autofunções são rotuladas pelo mesmo conjunto de números quânticos, n, l, m_l, m_s, usados para as autofunções de átomos monoeletrônicos, e estes números quânticos estão relacionados entre si do mesmo modo que anteriormente. A autofunção de spin, que indicamos esquematicamente como (m_s), é exatamente a mesma que para um átomo monoeletrônico. Além disso, as funções que descrevem a dependência angular, $\Theta_{lm_l}(\theta)$ e $\Phi_{m_l}(\varphi)$, são também exatamente as mesmas. Isto se explica pelo fato de que a equação de Schroedinger independente do tempo para um elétron em um potencial resultante esfericamente simétrico, (9-22), tem exatamente a mesma forma que a equação de Schroedinger para um elétron no potencial esfericamente simétrico de Coulomb, (7-12), pelo menos no que se refere às coordenadas θ e φ. Por essa razão, (9-22) conduz diretamente a (7-15) e (7-16), cujas soluções são $\Theta_{lm_l}(\theta)$ e $\Phi_{m_l}(\varphi)$. Conseqüentemente, *toda a discussão do Capítulo 7 referente à dependência, em relação a θ e φ, das autofunções para um elétron em um átomo monoeletrônico se aplica diretamente à dependência, em relação a θ e φ, das autofunções para um elétron em um átomo multieletrônico.*

Como exemplo, (7-32) mostra que a soma das densidades de probabilidade para as autofunções, de átomo monoeletrônico, com $n = 2, l = 1$, e todos os valores possíveis de m_l, é esfericamente simétrica. Esta afirmação é certamente verdadeira também para $n = 2, l = 0$, e pode ser mostrado que é verdadeira para qualquer dado par n e l. A partir da discussão precedente, concluímos que a mesma afirmação é verdadeira no caso de autofunções de um átomo multieletrônico. Agora, quando um átomo multieletrônico está em seu estado fundamental, os estados quânticos eletrônicos de energia mais baixa estão completamente preenchidos. Isto significa que para quase todos os valores de n e l existem elétrons com todos os valores possíveis de m_l. Como a soma das densidades de probabilidade para esses elétrons é esfericamente simétrica, sua distribuição de carga também o é. No máximo, somente alguns elétrons nos níveis de mais alta energia, para os quais nem todos os estados referentes aos valores possíveis de m_l estariam preenchidos, poderiam contribuir com assimetrias na distribuição de carga. Na etapa 4 do procedimento de Hartree, a distribuição de carga usada é considerada completamente esfericamente simétrica; i. e., faz-se o melhor ajuste por uma distribuição de carga esfericamente simétrica da distribuição realmente obtida.

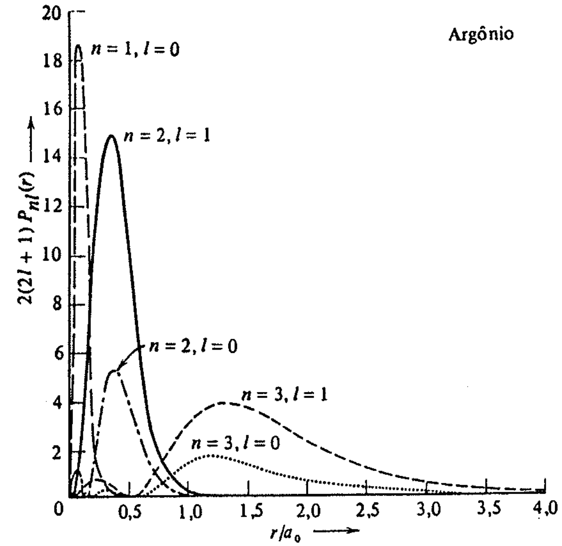


FIGURA 9-10. Gráficos das densidades de probabilidade radial da teoria de Hartree para os estados quânticos preenchidos do átomo de argônio, em função de r/a_0, coordenada radial em unidade de a_0, raio da primeira órbita de Bohr do átomo de hidrogênio. Para cada n a densidade de probabilidade está altamente concentrada em uma faixa restrita de r/a_0, chamada camada. Notar que o raio característico da camada mais externa ($n = 3$) tem um valor r/a_0 somente um pouco maior do que 1,0, enquanto que o raio característico da camada mais interna ($n = 1$) tem um valor r/a_0 muito menor do que 1,0. Isto é, a camada mais externa do argônio tem raio somente um pouco maior do que a_0, que é o raio da camada única do hidrogênio. A camada mais interna do argônio tem raio muito menor do que a camada do hidrogênio.

A dependência em relação a r das autofunções para um elétron em um átomo multieletrônico não é a mesma que a das autofunções para um elétron em um átomo monoeletrônico. A razão é que o potencial resultante $V(r)$, que ocorre na equação diferencial que determina as funções $R_{nl}(r)$, não tem a mesma dependência em relação a r que o potencial de Coulomb. Exemplos típicos do comportamento radial das autofunções de átomo multieletrônico são mostrados na figura 9-10. Nesta figura estão apresentados os resultados de um cálculo de Hartree para o átomo de argônio, $Z = 18$, em termos das quantidades $2(2l + 1)r^2 R^2_{nl}(r) = 2(2l + 1)P_{nl}(r)$. Aqui $P_{nl}(r)$ é a *densidade de probabilidade radial* de (7-28), que especifica a probabilidade de encontrar um elétron, com números quânticos n e l, numa região com uma coordenada radial próxima de r. Como existem $(2l + 1)$ valores possíveis de m_l para cada l, e como para cada um destes existem 2 valores possíveis de m_s, a quantidade $2(2l + 1)P_{nl}(r)$ é a densidade de probabilidade radial para os estados quânticos com números quânticos n e l, multiplicada pelo número total de elétrons que o princípio de exclusão permite popular aqueles estados. No estado fundamental do argônio, dois elétrons populam os estados para $n = 1$, $l = 0$; dois para $n = 2$, $l = 0$; seis para $n = 2$, $l = 1$; dois para $n = 3$, $l = 0$; e seis para $n = 3$, $l = 1$. Estes são os estados preenchidos no estado fundamental do átomo porque, como veremos mais tarde, têm a menor energia.

A figura 9-11 mostra a *densidade de probabilidade radial total* $P(r)$ para o átomo de argônio. Esta é a soma, sobre os valores de n e l populados no átomo, da densidade de probabilidade radial para cada estado, multiplicada pelo número de elétrons nele contidos. Isto é, $P(r)$ fornece a probabilidade de encontrar algum elétron com coordenada radial na região de r.

A figura 9-11 mostra também a dependência radial do potencial resultante $V(r)$, no qual cada elétron do átomo de argônio está se movendo, obtido a partir de cálculos de Hartree para este átomo. O potencial resultante não é apresentado diretamente, porém indiretamente em termos de uma quantidade conveniente $Z(r)$. A relação entre os dois é dada pela equação

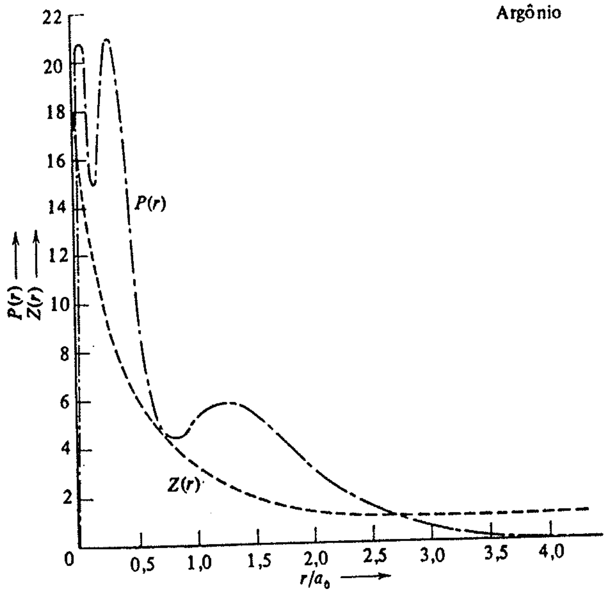


FIGURA 9-11. Densidade de probabilidade radial total $P(r)$ do átomo de argônio, e a quantidade $Z(r)$ que especifica o seu potencial resultante.

$$V(r) = -\frac{Z(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{9-25}$$

Notar que a figura mostra que $Z(r) \to Z$ quando $r \to 0$, e $Z(r) \to 1$ quando $r \to \infty$, em acordo com as idéias discutidas em conexão com (9-23).

Observando os gráficos de $P_{nl}(r)$ na figura 9-10, vemos que, para todos os elétrons em estados com o mesmo valor para o número quântico n, as densidades de probabilidade somente são altas essencialmente no mesmo intervalo da coordenada r. Diz-se que todos esses elétrons estão na mesma *camada* – terminologia usada anteriormente em conexão com átomos monoeletrônicos. Além disso, o intervalo em r em que as densidades de probabilidade são altas (a "espessura" de cada camada) está suficientemente restrito de modo que $Z(r)$ tem um valor razoavelmente bem definido naquele intervalo.

Estas circunstâncias constituem a base de uma descrição aproximada, porém útil, dos resultados da teoria de Hartree, na qual todos os elétrons de um átomo multieletrônico na camada identificada por n são tratados como se estivessem submetidos a um potencial de Coulomb

$$V_n(r) = -\frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{9-26}$$

onde Z_n é uma constante cujo valor é igual ao de $Z(r)$, calculado no valor médio de r para a camada (o "raio" da camada). Na aproximação simplificada de (9-26), as equações de átomo monoeletrônico especificando a energia total, e outras quantidades de interesse, podem ser utilizadas se substituirmos Z por Z_n. A quantidade Z_n é algumas vezes chamada de Z efetivo para a camada. Esta aproximação é útil pois nos permite discutir muitos resultados da teoria de Hartree em termos de algumas equações muito simples com propriedades facilmente compreensíveis, embora a teoria de Hartree use na realidade procedimentos puramente numéricos e dessa forma conduz a resultados que devem ser apresentados em tabelas ou gráficos complicados.

EXEMPLO 9-5

Determine os valores de Z_n para o átomo de argônio, e use estes valores para estimar a energia total dos elétrons nas três camadas populadas no estado fundamental do átomo.

Estimando, na figura 9-11, os valores médios de r associados às camadas populadas, obtendo os valores de $Z(r)$ para esses r na mesma figura, e igualando os Z_n a esses valores de $Z(r)$, encontramos para o átomo de argônio com $Z = 18$

$$Z_1 \simeq 16 \quad \text{e} \quad Z_2 \simeq 8 \quad \text{e} \quad Z_3 \simeq 3$$

Como indicado anteriormente, podemos usar a fórmula de energia para átomos monoeletrônicos, (7-22), com $Z = Z_n$

$$E \simeq -\frac{\mu Z_n^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\left(\frac{Z_n}{n}\right)^2 \times 13{,}6 \text{ eV}$$

para estimar as energias eletrônicas fornecidas por cálculos usando a teoria de Hartree. Fazendo isto, obtemos

$$E_1 \simeq -\left(\frac{16}{1}\right)^2 \times 13{,}6 \text{ eV} = -3500 \text{ eV}$$

$$E_2 \simeq -\left(\frac{8}{2}\right)^2 \times 13{,}6 \text{ eV} = -220 \text{ eV}$$

$$E_3 \simeq -\left(\frac{3}{3}\right)^2 \times 13{,}6 \text{ eV} = -14 \text{ eV}$$

Estas energias estão de acordo com os resultados de Hartree dentro de uma margem de erro de cerca de 20%.▲

No exemplo 9-5 encontramos que, para o átomo de argônio, com $Z = 18$, o Z efetivo da camada mais interna ($n = 1$) é $Z_1 \simeq 16$. Cálculos de Hartree mostram que *em todos os átomos multieletrônicos Z_1 tem um valor em torno de $Z_1 \simeq Z - 2$*. A razão é que, para todos os átomos, uma esfera centrada no núcleo, e cujo raio seja igual ao valor médio da coordenada radial de um elétron na camada $n = 1$, contém uma carga negativa de cerca de $-2e$, devida às distribuições de carga dos demais elétrons. De acordo com a lei de Gauss da eletrostática, essa distribuição esfericamente simétrica de carga negativa *blinda* o elétron de $n = 1$ de uma parte da carga nuclear $+Ze$, reduzindo-a efetivamente para cerca de $+Ze - 2e = +(Z - 2)e$. Desse modo o elétron de $n = 1$ sente um Z efetivo valendo em torno de $Z_1 = Z - 2$.

Encontramos também no exemplo 9-5 que, para a camada mais externa do átomo de argônio ($n = 3$ para este átomo), o Z efetivo tem o pequeno valor $Z_n \simeq 3$. Isto ocorre porque um elétron na camada mais externa está quase que completamente blindado da carga nuclear pelas distribuições de carga de todos os demais elétrons. Este resultado é comparável ao que é obtido em todos os cálculos de Hartree. Porém, com o aumento de Z, o valor calculado de Z_n, para a camada mais externa, aumenta lentamente; i. e., ele aumenta quase tão lentamente quanto aumenta o próprio n. A razão do aumento se deve ao fato da blindagem da carga nuclear, pelos demais elétrons, não ser perfeita. Com uma precisão consistente com a aproximação simplificada que estamos considerando, podemos descrever estes resultados afirmando que *em todos os átomos multieletrônicos Z_n tem um valor em torno de $Z_n \simeq n$, se n especifica a camada populada mais externa do átomo.*

Vamos agora usar os fatos enunciados nos dois últimos parágrafos para descrever e explicar vários resultados importantes da teoria de Hartree:

1. Em átomos multieletrônicos as camadas mais internas, associadas a valores pequenos de n, têm raios de pequeno valor porque para essas camadas há pouca blindagem, e os elétrons sentem completamente a atração de Coulomb exercida pelo núcleo altamente carregado. De fato, a teoria de Hartree prevê que o *raio da camada de $n = 1$ é menor, por um fator de aproximadamente $1/(Z - 2)$, do que a camada de $n = 1$ do hidrogênio*. (Esta previsão não é muito precisa para átomos possuindo valores altos de Z por causa de efeitos relativísticos, não levados em conta na teoria de Hartree, que se tornam importantes porque elétrons de camadas internas em átomos de Z elevado têm energias comparáveis com suas energias de massa em repouco $mc^2 \simeq 5 \times 10^5$ eV.) A previsão pode ser compreendida em nossa descrição simplificada dos resultados da teoria de Hartree colocando $Z = Z_1 \simeq Z - 2$ e $n = 1$ na equação (7-29), válida para átomos monoeletrônicos, que fornece o valor esperado da coordenada radial

$$\bar{r} \simeq \frac{n^2 a_0}{Z}$$

dando

$$\bar{r} \simeq \frac{\bar{r}_{\text{hidrogênio}}}{Z_1} \simeq \frac{\bar{r}_{\text{hidrogênio}}}{Z - 2}$$

2. Os elétrons das camadas mais internas estão numa região de energia potencial negativa alta, de modo que suas energias totais são correspondentemente altas e negativas. Os resultados da teoria de Hartree prevêem que *o valor da energia total de um elétron na camada de $n = 1$ é mais negativo, por um fator de aproximadamente $(Z - 2)^2$, do que o valor da energia total de um elétron na camada $n = 1$ do hidrogênio.* (Efeitos relativísticos limitam a precisão para Z elevado.) Isto pode ser entendido colocando $Z = Z_1 \simeq Z - 2$ e $n = 1$ na equação (7-22), para a energia de átomos monoeletrônicos

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}$$

dando

$$E \simeq Z_1^2 E_{\text{hidrogênio}} \simeq (Z - 2)^2 E_{\text{hidrogênio}}$$

3. Elétrons nas camadas mais externas, associadas a valores altos de n, estão quase que completamente blindados do núcleo, de modo que eles sentem uma atração não muito diferente da sentida por um elétron em presença de um núcleo de carga unitária, como no caso do átomo de hidrogênio. O raio da camada mais externa pode ser obtido a partir de nossa descrição simplificada colocando $Z = Z_n \simeq n$ na equação, válida para átomos monoeletrônicos, que fornece o valor esperado da coordenada radial, dando

$$\bar{r} \simeq \frac{n^2 a_0}{Z_n} \simeq \frac{n^2 a_0}{n} \simeq n a_0$$

Se compararmos as previsões dessa equação com resultados de cálculos de Hartree reais para o átomo de argônio, mostrados na figura 9-10, veremos que a equação superestima por um fator de 2. Este mesmo fator de superestimativa ocorre numa comparação semelhante com resultados de Hartree para elementos com os maiores números atômicos. A descrição de Z efetivo dos resultados de Hartree é simplificada, porém ainda assim útil, pois descreve corretamente o fato de que *o raio da camada populada mais externa aumenta apenas muito lentamente quando o número atômico aumenta.* Os próprios resultados de Hartree mostram que *esse raio, para elementos com os maiores números atômicos, é somente cerca de três vezes maior do que o do átomo de hidrogênio.*

Como o raio da camada populada mais externa indica essencialmente o tamanho do átomo, o enunciado precedente se aplica diretamente aos tamanhos dos vários átomos. Apesar disso, uma interpretação errônea muito comum é pensar que átomos de número atômico elevado são muito maiores do que átomos de número atômico baixo. Medidas feitas sobre átomos, moléculas e sólidos mostram que isto não é verdade. A teoria de Hartree explica que não é verdade, basicamente porque quando a carga nuclear Z aumenta ao passar de um átomo ao seguinte, as camadas atômicas mais internas se contraem rapidamente.

4. Podemos também verificar, a partir de nossa descrição simplificada dos resultados da teoria de Hartree, que a teoria *prevê que a energia total de um elétron na camada populada mais externa de qualquer átomo tem a mesma ordem de grandeza que a energia total de um elétron no estado fundamental do hidrogênio*. Colocando $Z = Z_n$, na equação da energia de um átomo monoeletrônico, para obter

$$E \simeq -\frac{\mu Z_n^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \qquad (9\text{-}27)$$

e fazendo, nessa equação, $Z_n \simeq n$, obtém-se uma energia prevista que é aproximadamente igual à do estado fundamental do hidrogênio. A razão básica para isto é a blindagem da carga nuclear total exercida, sobre um elétron da camada mais externa, pelos elétrons das camadas mais internas.

5. Finalmente, podemos usar (9-27) para descrever, de modo simplificado, a dependência, para um dado átomo, da energia total de um elétron em relação a seu número quântico n. Devido às presenças de Z_n^2 no numerador e de n^2 no denominador, E se torna menos negativa quando n cresce ao considerarmos as camadas de um dado átomo. *A energia total de um elétron em um dado átomo multieletrônico se torna menos negativa muito rapidamente quando n aumenta, para pequenos valores de n, porém muito menos rapidamente, para grandes valores de n.* O comportamento para valores grandes de n reflete o fato de que a energia não pode se tornar positiva pois o elétron está ligado. Esta previsão da teoria de Hartree e todas as outras que acabamos de mencionar são verificadas experimentalmente.

Vamos encerrar nossa discussão sobre os resultados da teoria de Hartree descrevendo suas previsões, para as energias totais dos elétrons atômicos, de modo mais preciso do que vimos fazendo com base na descrição simplificada que temos utilizado. Em um átomo monoeletrônico, todos os estados quânticos correspondentes a uma certa camada têm exatamente a mesma energia total, se a pequena energia associada com a interação spin-órbita é ignorada. Isto é, todos os estados em uma camada com um dado valor de n são degenerados pois a energia total depende somente do número quântico n. Porém, em um átomo multieletrônico não é este o caso. Como foi mencionado na seção 7-5, o fato de que a energia total de um átomo monoeletrônico não depende de l é uma conseqüência de ser o potencial coulombiano, i. e., exatamente proporcional a $-1/r$. Em um átomo multieletrônico os elétrons se movem em um potencial resultante $V(r)$ que certamente não é proporcional a $-1/r$, e, desse modo, a energia total destes elétrons depende também de l. (Como estamos ignorando a interação spin-órbita e outras interações fracas, a energia total do elétron não depende do número quântico m_s que determina a orientação espacial do spin, nem do número quântico m_l que determina a orientação espacial da órbita.)

Os resultados da teoria de Hartree mostram que a energia total de um elétron atômico é, na realidade, um pouco mais negativa do que seria previsto por (9-27), equação da energia obtida a partir de nossa descrição simplificada da teoria. A diferença é maior para $l = 0$, e diminui progressivamente com o aumento de l. Assim, na aproximação de Hartree, escrevemos a energia de um elétron, em um átomo multieletrônico, como E_{nl}, para indicar que ela depende de n e l.

A explicação para a dependência em relação a l concerne o comportamento da densidade de probabilidade eletrônica $\psi^*\psi$ na região de pequenos valores de r, próxima do núcleo do átomo multieletrônico. De acordo com (7-31)

$$\psi^*\psi \propto r^{2l} \qquad r \to 0$$

Isto foi demonstrado para autofunções de átomos monoeletrônicos, mas é igualmente válido para autofunções de átomos multieletrônicos. Pode-se constatar a razão observando (7-17), equação diferencial para a função R, que governa o comportamento radial das autofunções. Observe que quando $r \to 0$ o termo $[l(l+1)/r^2]R$ domina completamente o outro termo, $(2\mu/\hbar^2)[E - V(r)]R$, pois o fator $1/r^2$ o faz crescer muito rapidamente, para pequenos valores de r, quando r diminui. Conseqüentemente, para r pequeno, a forma exata de $V(r)$ não é importante desde que $V(r)$ varie menos rapidamente do que $1/r^2$. Em todos os átomos as autofunções têm

uma dependência radial, para r pequeno, proporcional a r^l, e em conseqüência a densidade de probabilidade é proporcional a r^{2l}, para pequenos valores de r. Então se considerarmos, como um exemplo, dois elétrons na mesma camada n de um átomo multieletrônico, um com $l = 0$ e o outro com $l = 1$, há uma probabilidade muito maior de encontrar o elétron com $l = 0$ na região de r pequeno do que de encontrar, nessa mesma região, o elétron com $l = 1$. Isto é verdade pois $r^0 \gg r^2$ para valores pequenos de r. De modo semelhante, a probabilidade de encontrar um elétron com $l = 1$ é muito maior do que a de encontrar um elétron com $l = 2$, e mesmo valor de n, na região de valores pequenos de r, pois nessa região $r^2 \gg r^4$, etc. Essa propriedade pode ser constatada observando-se cuidadosamente a figura 9-10.

Antes de usar essa propriedade para explicar a dependência de E_{nl} em relação a l, indicaremos sua origem física utilizando um argumento semiclássico explicitado na figura 9-12. Um elétron com número quântico l tem um momento angular orbital de módulo fixo, $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$. Porém, $L = rp_\perp$, onde $p_\perp$ é o módulo de componente de seu momento linear, perpendicular ao seu vetor de posição, cujo comprimento é r. Se o elétron se move em direção a uma região onde r se torna pequeno, então $p_\perp$ deve se tornar grande. Como a energia cinética K do elétron contém um termo proporcional a $p_\perp^2$, ela se torna mais positiva, quando r descreve, proporcional-

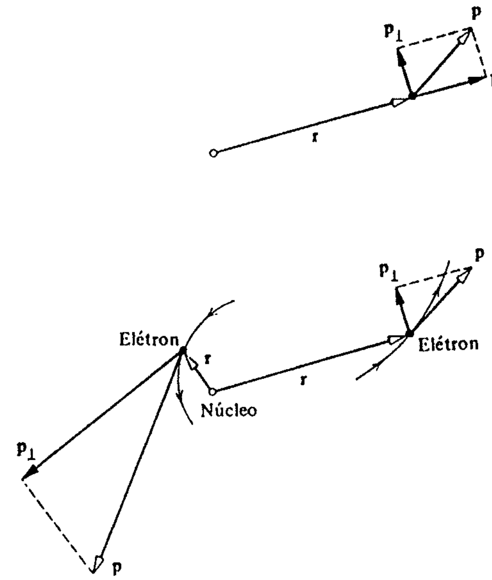


FIGURA 9-12. *Em cima*: O momento linear p de um elétron pode ser decomposto em uma componente $p_\parallel$ paralela ao vetor de posição r com origem no núcleo, e em uma componente $p_\perp$ perpendicular ao vetor de posição. O produto de $p_\perp$ e r é igual ao módulo constante do momento angular L. *Embaixo*: Um elétron se move, com L constante, em torno de um núcleo. Quando o elétron está relativamente próximo do núcleo (ilustrado à esquerda), r é pequeno de modo que $p_\perp$ deve ser grande. Quando o elétron está relativamente afastado do núcleo (ilustrado à direita), $p_\perp$ é menor. Note que o módulo do momento total p também será grande quando $p_\perp$ for grande. Em conseqüência, a energia cinética do elétron será grande quando ele estiver próximo do núcleo, de modo a permitir que o momento angular seja uma constante de movimento.

mente a $1/r^2$, para r pequeno. Mas, para pequenos valores de r, o potencial resultante é aproximadamente o mesmo que o potencial coulombiano devido a uma carga nuclear não blindada,

de modo que a energia potencial V do elétron se torna mais negativa, quando r diminui, proporcionalmente a $1/r$. Como $K \propto +1/r^2$ e $V \propto -1/r$, para r pequeno, sua energia cinética aumenta mais rapidamente do que diminui sua energia potencial, quando $r \to 0$. Assim, o elétron evita aquela região porque lá ele não pode manter um valor constante para sua energia total $E = K + V$, como é exigido pela conservação de energia. Entretanto, a tendência para evitar a região de r pequeno não existe quando $l = 0$ pois neste caso $L = 0$. Logo, há uma probabilidade muito maior de encontrar um elétron com $l = 0$ na região de r pequeno, do que um elétron com $l = 1$, na mesma região. Como a tendência para evitar a região de r pequeno é mais pronunciada quando l aumenta, há uma probabilidade muito maior de lá encontrar um elétron com $l = 1$ do que um elétron com $l = 2$, etc.

Agora podemos entender a dependência de E_{nl} em relação a l. A descrição simplificada dos resultados da teoria de Hartree subestima o quanto deve ser negativa a energia total de um elétron atômico porque ela supõe que o elétron permanece essencialmente dentro de sua camada. Na verdade, há uma pequena probabilidade de encontrar o elétron, fora de sua camada, na região de r pequeno próxima do núcleo. Quando o elétron está nessa região, ele penetra as distribuições internas de carga dos demais elétrons, e ele sente quase que completamente o efeito da carga nuclear não blindada. Nessa situação ele tem uma energia potencial negativa muito maior do que quando está em sua camada. O elétron também será ocasionalmente encontrado, fora de sua camada, em uma região onde sua energia potencial é menos negativa do que dentro da camada, mas a variação da energia potencial é consideravelmente menor do que a que ocorre quando ele se aproxima do núcleo. O efeito global das excursões de um elétron nas regiões fora de sua camada é tornar um pouco mais negativo o valor esperado de sua energia potencial, e, conseqüentemente, tornar um pouco menos negativo o valor de sua energia total, comparado com o valor que ela teria caso ficasse dentro da sua camada. Como já sabemos que a probabilidade de encontrar um elétron, com um dado n, numa região próxima do núcleo é tanto maior quanto menor for seu valor de l, podemos observar que, para um dado valor de n, *a energia total E_{nl} de um elétron em um átomo multieletrônico é mais negativa para $l = 0$ do que para $l = 1$, mais negativa para $l = 1$ do que para $l = 2$, etc.* Para camadas externas com valores grandes de n, onde a dependência em relação a n não é muito grande, os valores de E_{nl} podem na realidade depender de l de um modo mais sensível do que de n. Porém, para um átomo monoeletrônico não há nenhuma dependência da energia total em relação a l porque não há nunca blindagem, de modo que o elétron sente a totalidade da carga nuclear, e o valor esperado de sua energia potencial independe de l.

Todos os elétrons em uma dada camada têm densidades de probabilidade radial cujas formas são aproximadamente as mesmas na região da camada, mas que são significativamente diferentes na região r pequeno. Vimos que a segunda propriedade torna dependentes de l as energias totais dos elétrons. Conseqüentemente, é conveniente considerar cada camada como composta de várias *subcamadas*, uma para cada valor de l. Todos os elétrons na mesma subcamada têm os mesmos números quânticos n e l. Por essa razão todos têm exatamente a mesma energia total (na aproximação de Hartree, que despreza a interação spin-órbita e outras interações fracas). Também, todos os elétrons na mesma subcamada têm exatamente a mesma densidade de probabilidade radial $P_{nl}(r)$.

9-7 ESTADOS FUNDAMENTAIS DE ÁTOMOS MULTIELETRÔNICOS E A TABELA PERIÓDICA

A maioria das propriedades dos elementos químicos são funções periódicas do número atômico Z que especifica o número de elétrons em um átomo do elemento. Foi Mendeleev, em

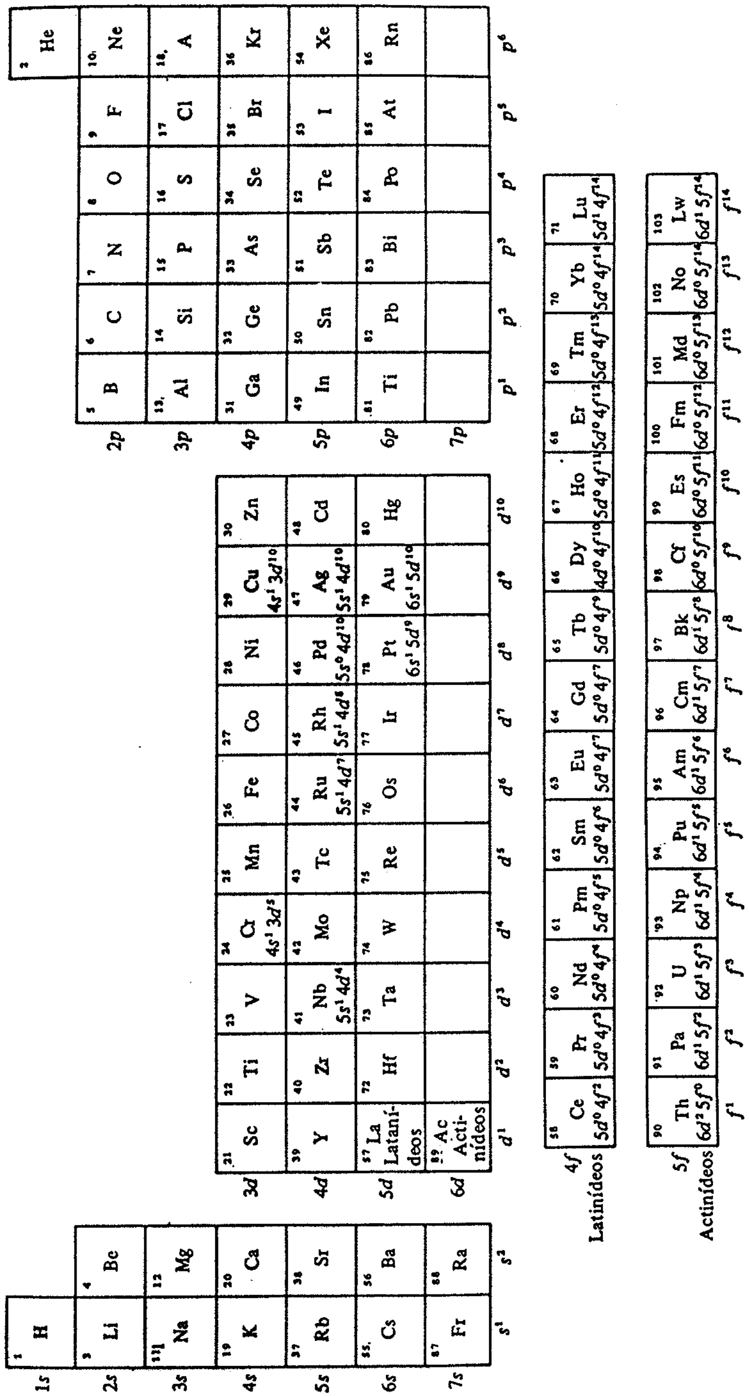


FIGURA 9-13. Tabela periódica dos elementos, indicando a configuração eletrônica para cada elemento.

1869, quem enfatizou pela primeira vez que essas periodicidades poderiam ser mostradas da maneira mais clara construindo uma *tabela periódica* dos elementos. Uma versão moderna de sua tabela está apresentada na figura 9-13. Cada elemento está representado na tabela por seu símbolo químico, e também por seu número atômico. Elementos possuindo propriedades químicas e físicas semelhantes estão na mesma coluna. Por exemplo, todos os elementos na primeira coluna são alcalinos e têm uma valência igual a mais um; todos os elementos na última coluna são gases nobres e têm valência nula. A descoberta da tabela periódica foi um grande avanço da química. Sua interpretação representou um desenvolvimento igualmente significativo da física.

Supomos que o estudante tem alguma familiaridade com as propriedades periódicas dos elementos, obtida em seus estudos de química elementar. Nosso objetivo aqui é interpretar essas propriedades em termos da teoria de Hartree para átomos multieletrônicos. Isto é, nesta seção apresentaremos a interpretação quântica da base da química inorgânica, além de grande parte da química orgânica e física do estado sólido.

A interpretação da tabela periódica é baseada na informação referente à ordem, de acordo com a energia, das subcamadas populadas mais externas dos átomos multieletrônicos. A informação requerida pode ser obtida a partir dos resultados de cálculos de Hartree, descritos na última seção, que forneceram a ordenação de acordo com a energia da subcamada populada mais externa como está mostrado na tabela 9-2. A primeira coluna identifica a subcamada através dos números quânticos n e l.

TABELA 9-2. Ordenação em Energia das Subcamadas Populadas Mais Externas

Números Quânticos n,l	Nome da Subcamada	Capacidade da Subcamada $2(2l+1)$	
—	—	—	
—	—	—	
6,2	$6d$	10	
5,3	$5f$	14	
7,0	$7s$	2	
6,1	$6p$	6	
5,2	$5d$	10	↑
4,3	$4f$	14	
6,0	$6s$	2	Energia crescente
5,1	$5p$	6	(menos negativa)
4,2	$4d$	10	
5,0	$5s$	2	
4,1	$4p$	6	
3,2	$3d$	10	
4,0	$4s$	2	
3,1	$3p$	6	
3,0	$3s$	2	
2,1	$2p$	6	
2,0	$2s$	2	
1,0	$1s$	2	← Menor energia (mais negativa)

A segunda coluna da tabela 9-2 identifica as subcamadas fornecendo a *notação espectroscópica* para n e l. Esta notação é usada comumente quando se discute os espectros e níveis de energia dos átomos. O número indica o valor de n, e a letra indica o valor de l de acordo com o esquema mostrado na tabela 9-3. Neste esquema o estado com $l = 0$ é chamado de estado s; o estado com $l = 1$ é chamado de estado p; etc.

TABELA 9-3. Notação Espectroscópica para l

l	0	1	2	3	4	5	6	...
Notação Espectroscópica	s	p	d	f	g	h	i	...

A terceira coluna da tabela 9-2 é igual a $2(2l + 1)$. Como foi mencionado na última seção, essa quantidade representa o número de combinações possíveis de m_l e m_s correspondente ao valor de l caracterizando a subcamada. Assim a terceira coluna fornece o número máximo de elétrons que podem ocupar estados diferentes na mesma subcamada, sem violar o princípio de exclusão.

Em nossa discussão da última seção vimos que a teoria de Hartree prevê que a energia da subcamada se torna mais negativa à medida em que diminui o valor de n e, para um dado n, à medida em que diminui o valor de l. Vemos isto imediatamente na tabela 9-2. A subcamada $1s$, que é a única da camada com $n = 1$, tem a menor energia. As duas subcamadas da camada com $n = 2$ têm ambas maior energia e, destas, a subcamada $2s$ tem eneria menor do que a $2p$. Na camada com $n = 3$ as subcamadas $3s$, $3p$, $3d$ têm uma ordenação em energia tal como prevista pela teoria de Hartree. Entretanto, a energia da subcamada $4s$ é na realidade menor do que a energia da subcamada $3d$ pois, pelas razões descritas na última seção, a dependência em relação a l da energia E_{nl} das subcamadas pode ser mais importante do que a dependência em relação a n — isto ocorrendo no caso de subcamadas externas correspondendo a valores grandes de n. Continuando a lista, vemos que a ordenação das subcamadas externas sempre satisfaz à seguinte regra:

Para um dado n, a subcamada externa com o menor valor de l tem a menor energia. Para um dado l, a subcamada externa com o menor valor de n tem a menor energia.

Na extremidade superior da lista, a dependência de E_{nl} em relação a l se torna tão mais forte do que a dependência em relação a n que a energia da subcamada $7s$ é menor do que a energia da subcamada $5f$.

Deve ser mencionado que a tabela 9-2 não fornece necessariamente a ordenação em energia de todas as subcamadas em um dado átomo, mas somente a ordenação em energia das subcamadas que, para este átomo, são as suas subcamadas externas. Por exemplo, a energia da subcamada $4s$ é menor do que a da subcamada $3d$ para os átomos de K e os poucos que o seguem na tabela periódica. Porém, para os átomos situados bem mais adiante na tabela periódica, a subcamada $3d$ tem energia menor do que a subcamada $4s$ porque, para estes átomos, essas subcamadas são internas e a dependência de E_{nl} em relação a n é tão forte que predomina sobre a dependência em relação a l. Informação adicional desse tipo está apresentada na figura 9-14.

As características de um átomo dependem do comportamento de seus elétrons. O comportamento de um elétron é indicado pelo conjunto de quatro números quânticos que especificam seu estado quântico. Entretanto, na aproximação representada pela teoria de Hartree so-

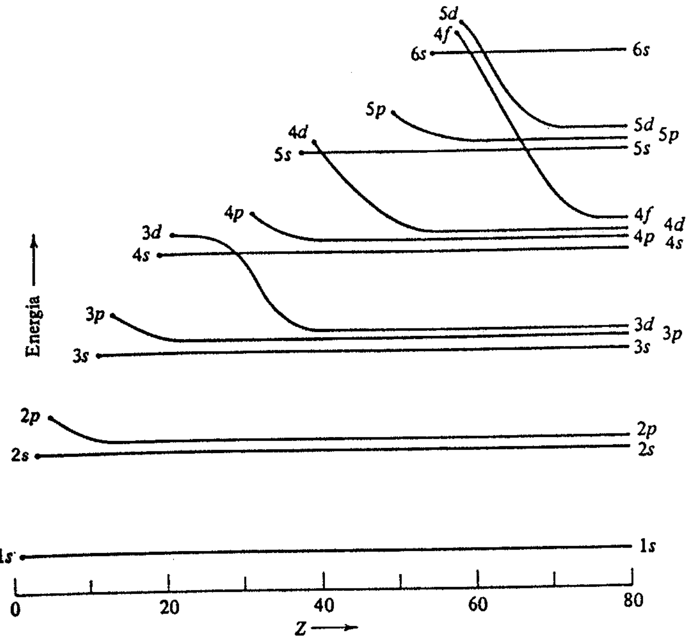


FIGURA 9-14. Representação esquemática da ordenação em energia de todas as subcamadas de um átomo, em função do número atômico Z. Cada curva principia no valor de Z para o qual a subcamada começa a ser ocupada. Somente subcamadas ocupadas, para átomos até o mercúrio, estão mostradas, de modo que todas as curvas terminam em $Z = 80$. A ordenação das subcamadas ocupadas externas nos diferentes átomos se encontra no lado esquerdo do diagrama. A ordenação de todas as subcamadas ocupadas no mercúrio se encontra no lado direito do diagrama. A escala de energia não é linear e, além disso, varia com Z.

mente os números quânticos n e l são importantes. Por isso, nessa aproximação, um átomo pode ser caracterizado especificando-se os números quânticos n e l de todos os elétrons. Essa especificação das subcamadas ocupadas pelos vários elétrons é chamada de configuração do átomo. A ordenação em energia das subcamadas externas ocupadas sendo conhecida, é trivial determinar a configuração de qualquer átomo no seu estado fundamental. No estado fundamental, os elétrons devem preencher todas as subcamadas de modo a minimizar a energia total do átomo, e, ainda, a não exceder a capacidade $2(2l + 1)$ de qualquer subcamada. As subcamadas serão preenchidas na ordem de energia crescente, apresentada na tabela 9-2.

Considere primeiro o átomo de H. O único elétron ocupa a subcamada $1s$, com seu spin "para cima" ou "para baixo". Os dois elétrons do átomo de He estão na subcamada $1s$, um com spin "para cima" e o outro com spin "para baixo". A configuração do H se escreve

$$^{1}\text{H:} \quad 1s^1$$

A configuração do He se escreve

$$^{2}\text{He:} \quad 1s^2$$

O índice superior na designação da subcamada especifica o número de elétrons que ela

contém; o índice superior no símbolo químico especifica o valor de Z para o átomo. No átomo de ^{3}Li um dos elétrons deve ficar na subcamada $2s$ pois a capacidade da subcamada $1s$ é somente igual a 2. A configuração desse átomo é

$$^{3}\text{Li:} \quad 1s^2\, 2s^1$$

O átomo de ^{4}Be completa a subcamada $2s$ e tem a configuração

$$^{4}\text{Be:} \quad 1s^2\, 2s^2$$

Nos seis elementos, do ^{5}B ao ^{10}Ne, elétrons adicionais preenchem a subcamada $2p$. As configurações do ^{5}B e ^{10}Ne são:

$$^{5}\text{B:} \quad 1s^2\, 2s^2\, 2p^1$$

$$^{10}\text{Ne:} \quad 1s^2\, 2s^2\, 2p^6$$

Note que a tabela periódica dos elementos apresentada na figura 9-3 está dividida verticalmente em uma série de blocos onde cada linha está rotulada pela subcamada que, de acordo com a tabela 9-2, os elementos da linha estão preenchendo. Conhecendo isto, é fácil escrever a configuração de qualquer átomo, utilizando um procedimento que se tornará claro no exemplo 9-6. Porém existem certos átomos para os quais os últimos elementos estão em subcamadas diferentes do que seria previsto por este esquema. As configurações para esses átomos estão indicadas na tabela periódica pelo que está escrito embaixo dos seus símbolos químicos.

EXEMPLO 9-6

Escreva as configurações para os estados fundamentais de ^{19}K, ^{23}V, ^{24}Cr, ^{43}Tc, ^{44}Ru, ^{46}Pd, ^{57}La, ^{58}Ce e ^{59}Pr.

Como nada está escrito embaixo do símbolo ^{19}K na tabela periódica da figura 9-13, concluímos que nada há de excepcional com essa configuração. A configuração é então obtida observando a tabela periódica e listando em ordem as subcamadas de menor energia, com suas populações, para os 19 elétrons do átomo. Ela é

$$^{19}\text{K:} \quad 1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 4s^1$$

Os primeiros 18 elétrons preenchem completamente as subcamadas de menor energia, e o último elétron preenche parcialmente a subcamada $4s$. Acrescentando mais quatro elétrons para obter o ^{23}V preenche-se completamente a subcamada $4s$ e três elétrons ocupam a subcamada $3d$, que é a próxima de energia superior. A configuração é

$$^{23}\text{V:} \quad 1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 4s^2\, 3d^3$$

Na figura 9-13, embaixo do símbolo ^{24}Cr, está escrito $4s^1\, 3d^5$, o que significa que a configuração desse átomo não termina por $4s^2\, 3d^4$, como seria esperado, sendo na realidade

$$^{24}\text{Cr:} \quad 1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 4s^1\, 3d^5$$

A razão para esse comportamento será explicada mais tarde. Por inspeção obtêm-se as configurações dos outros átomos de interesse:

^{43}Tc: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^5$

^{44}Ru: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^7$

^{46}Pd: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$

^{57}La: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1$

^{58}Ce: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^2$

^{59}Pr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^3$ ▲

Vemos no exemplo 9-6 que em certos casos as configurações reais dos elementos não concordam estritamente com as previsões da tabela 9-2. Por exemplo, essa tabela indica que a energia da subcamada $3d$ é maior do que a energia da subcamada $4s$ quando essas camadas estão sendo preenchidas. Ainda, para o ^{24}Cr, e também para o ^{29}Cu, um dos elétrons que poderia estar na subcamada $4s$ está na realidade na subcamada $3d$. Situações semelhantes ocorrem para as subcamadas $5s$ e $4d$. Para o ^{43}Tc a subcamada $5s$ está preenchida de modo normal. Porém, para o ^{45}Rh há somente um elétron na subcamada $5s$; para o ^{46}Pd os dois elétrons deixaram a subcamada $5s$ e foram para a subcamada $4d$. As configurações da ^{78}Pt e do ^{79}Au mostram que o mesmo tipo de coisa pode acontecer com as subcamadas $6s$ e $5d$. A partir dessas circunstâncias, concluímos que as diferenças de energia entre as subcamadas $4s$ e $3d$, $5s$ e $4d$ e $6s$ e $5d$ devem ser tão pequenas durante o seu preenchimento que, embora geralmente a ordenação dessas subcamadas seja a mostrada na tabela 9-2, em certos casos esta ordenação pode na realidade se inverter. Isto pode ser visto na figura 9-14. Configurações em desacordo com a tabela 9-2 são também observadas no ^{57}La e nos *lantanídeos* (Z = 58 a 71), mais comumente chamados de *terras raras*. A tabela 9-2 prevê que, depois de se completar a subcamada $6s$, a subcamada $4f$ deveria ser preenchida; porém, em duas terras raras, há um elétron $5d$. Uma situação semelhante ocorre no grupo de elementos que seguem o ^{89}AC, que são chamados de *actinídeos* (Z = 90 a 103). Pelo mesmo raciocínio usado previamente, interpretamos essas observações como indicando que as diferenças de energia entre as subcamadas $5d$ e $4f$, e $6d$ e $5f$ são muito pequenas durante o seu preenchimento.

Por outro lado, certas previsões da tabela 9-2 são sempre obedecidas. Como não há configurações excepcionais para elementos das primeiras duas e seis últimas colunas da tabela periódica, concluímos que toda subcamada p tem sempre energia maior do que a subcamada s ou d que a precede, durante o preenchimento dessas subcamadas, e que, nessas circunstâncias, toda subcamada s tem sempre energia maior do que a subcamada p que a precede. Por essa razão, entre essas subcamadas, as diferenças de energia devem ser grandes durante seu preenchimento. De fato, as diferenças de energia entre cada subcamada s e a subcamada p que a precede são particularmente grandes, conforme pode ser visto na figura 9-14, e é fácil compreender a razão. Como para um dado n a energia da subcamada se torna maior quando l aumenta, uma subcamada s será sempre a primeira subcamada a ser preenchida em uma nova camada. Conseqüentemente, quando um elétron é acrescentado a uma configuração com uma subcamada p completa e vai para a subcamada seguinte de maior energia, que, de acordo com a tabela 9-2, é sempre uma subcamada s, o elétron será o primeiro de uma nova camada. Comparado com os elétrons na subcamada precedente, sua coordenada radial média será consideravelmente maior, sua energia potencial média será consideravelmente menos negativa, e sua energia total será consideravelmente maior – muito maior do que se correspondesse ao aumento usual quando se passa de uma subcamada para a seguinte.

O fato de existir uma diferença de energia particularmente grande entre cada subcamada s e a subcamada p que a precede tem algumas conseqüências importantes. Considere os átomos dos elementos ^{10}Ne, ^{18}A, ^{36}Kr, ^{54}Xe e ^{86}Rn, para os quais a subcamada p acabou de ser completada. Por causa da diferença muito grande entre a energia de um elétron da subcamada p e a energia que ele teria se ocupasse a subcamada s, o primeiro estado excitado desses átomos se encontra bastante acima do estado fundamental. Como resultado, esses átomos são particularmente difíceis de excitar. No seu estado fundamental, a lei de Gauss mostra que eles não produzem campo elétrico externo ao átomo pois são constituídos de conjuntos de subcamadas completas, e, por essa razão, têm distribuições de carga esfericamente simétricas com carga resultante nula por causa de sua neutralidade elétrica. Além disso, esses átomos, no seu estado fundamental, não produzem campos magnéticos externos, pois, como veremos mais tarde, os momentos angulares totais dos elétrons em subcamadas completas são nulos, o que implica em um momento de dipolo magnético total nulo. Por causa da ausência de campos externos (pelo menos em média ao longo do tempo), é muito difícil para esses átomos interagir com outros átomos a fim de produzir compostos químicos. Eles terão também pontos de evaporação e de fusão muito baixos pois terão pouca tendência para condensar em forma líquida ou sólida. Estes são os *gases nobres*.

O átomo de ^{2}He é também um gás nobre porque sua primeira subcamada vazia é uma s (embora ele não tenha uma subcamada p completa), de modo que ele tem um primeiro estado excitado incomumente alto, e porque no seu estado fundamental o átomo é constituído de subcamadas completas, de modo que não produz campos externos. O fato de que o ^{2}He é um gás nobre é indicado na tabela periódica listando-o na sua última coluna ao invés de na segunda. Um elemento como o ^{20}Ca não é um gás nobre, embora seja constituído de subcamadas completas, porque no seu primeiro estado excitado um elétron vai para uma subcamada $3d$. Assim, o estado excitado não se encontra muito acima do estado fundamental e muito pouca energia é necessária para colocar o átomo em condições de produzir um campo externo, o qual tornará possível sua interação com outros átomos.

Outro aspecto do fato de serem os gases nobres particularmente inertes pode ser observado fazendo o gráfico, para os diversos elementos, dos valores medidos do módulo da energia total de um elétron na camada completa mais alta. Esta quantidade é igual à energia necessária para remover o elétron do átomo, e é chamada de *energia de ionização* do átomo. A figura 9-15 mostra esse gráfico.

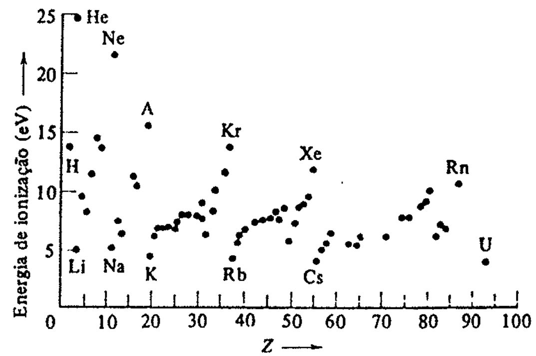


FIGURA 9-15. Energias de ionização medidas dos elementos.

Vemos que a energia de ionização oscila em torno de um valor médio que é essencialmente independente de Z, em acordo com nossa conclusão da seção precedente, de que a energia total dos elétrons nas camadas externas é aproximadamente a mesma para toda a tabela periódica. As oscilações são bastante pronunciadas, entretanto, e transparece que a energia total

de um elétron na subcamada completa de maior energia de um gás nobre é consideravelmente mais negativa do que a média. Estes elétrons são muitos ligados, e os átomos são dificilmente ionizáveis.

Vemos também que a energia de ionização é particularmente pequena para os elementos ^{3}Li, ^{11}Na, ^{19}K, ^{37}Rb, ^{55}Cs e ^{87}Fr. Estes são os *alcalinos*. Eles contêm um único elétron em uma subcamada *s*, fracamente ligado. Elementos alcalinos são muito ativos quimicamente, pois, para eles, desfazer-se do elétron fracamente ligado é um processo energeticamente favorável e, dessa forma, esses elementos adquirem um arranjo mais estável constituído de camadas completas. Estes elementos têm um *elétron de valência* e uma *valência* igual a mais um.

No outro extremo estão os *halogênios*, ^{9}F, ^{17}Cl, ^{35}Br, ^{53}I e ^{85}At, que têm um elétron a menos do que é necessário para completar sua subcamada *p*. Estes elementos têm alta *afinidade eletrônica*; i. e., eles têm tendência para capturar um elétron. Eles têm uma valência igual a menos um. Em 1962, descobriu-se que em circunstâncias especiais os gases nobres podem se combinar com o halogênio ^{9}F para formar moléculas estáveis. Antes dessa época, acreditava-se que os gases nobres fossem completamente inertes. Essas moléculas se formam somente porque o ^{9}F tem uma afinidade eletrônica tão alta que consegue remover um dos elétrons muito fortemente ligados que ocupam as subcamadas populadas externas dos gases nobres.

Para as três primeiras linhas da tabela periódica, as propriedades dos elementos, tais como valência e energia de ionização, mudam uniformemente a partir do alcalino com que começa a linha até o gás nobre no qual ela termina. Na quarta linha da tabela periódica, essa situação não se reproduz sempre. Os elementos, do ^{21}Sc ao ^{28}Ni, que são chamados de primeiro *grupo de transição*, têm propriedades químicas bastante semelhantes e praticamente a mesma energia de ionização. Estes elementos ocorrem ao ser preenchida a subcamada $3d$. O raio dessa subcamada é consideravelmente menor do que o da subcamada $4s$, que está completamente preenchida para todo o primeiro grupo de transição, excetuando o ^{24}Cr. A subcamada preenchida $4s$ tende a blindar os elétrons $3d$ de influências externas, de modo que as propriedades químicas desses elementos são bastante semelhantes, independentemente de quantos elétrons estão contidos na subcamada $3d$. O fato é que as propriedades químicas dos elementos dependem dos elétrons nas subcamadas *externas* de seus átomos, pois são estes os elétrons responsáveis pela produção de campos elétricos e magnéticos através dos quais há interação com elétrons de outros átomos. As propriedades químicas do ^{29}Cu são um pouco diferentes das propriedades químicas dos elementos do primeiro grupo de transição porque ele tem somente um único elétron $4s$ na subcamada mais externa. De modo menos pronunciado isto também é válido para o ^{24}Cr. O elemento ^{30}Zn é constituído de um conjunto de subcamadas completas e, por isso, é um pouco mais inerte, como pode ser constatado através de sua energia de ionização. Grupos de transição semelhantes ocorrem ao serem preenchidas as subcamadas $4d$ e $5d$.

Um exemplo extremo da mesma situação é encontrado nas terras raras, do ^{58}Ce ao ^{71}Lu. Estes são elementos em que a subcamada $4f$ está sendo preenchida. Esta subcamada se situa bastante internamente à subcamada $6s$, que está completamente preenchida em todas as terras raras. Os elétrons $4f$ estão tão bem blindados da vizinhança externa que as propriedades químicas desses elementos são praticamente idênticas. A mesma coisa ocorre com os actinídeos, do ^{90}Th ao ^{103}Lw. Neste grupo a subcamada $5f$, interna à $7s$, está sendo preenchida. Parte do trabalho mais excitante em química contemporânea é o estudo dos actinídeos de número atômico mais alto, os quais foram descobertos só recentemente.

É adequado terminar nossa discussão enfatizando a importância do *princípio de exclusão*. Se ele não fosse obedecido, todos os elétrons de um átomo multieletrônico estariam na subcamada $1s$, porque esta é a subcamada de menor energia. Se fosse esse o caso, todos os átomos teriam distribuições de carga esfericamente simétricas de raios muito pequenos, e que não produziriam campos elétricos externos, e, além disso, eles também teriam estados excitados de energia muito alta. Então *todos* os átomos seriam muito parecidos com gases nobres, e assim não haveria moléculas. De fato, todo o universo seria completamente diferente se elétrons não obedecessem o princípio de exclusão!

EXEMPLO 9-7

Estime a ordem de grandeza da energia de ionização do ^{92}U, se o princípio de exclusão não atuasse e todos os elétrons estivessem na camada com $n = 1$. Para isso suponha que o elétron típico sente a carga nuclear blindada pela carga de metade dos outros elétrons na camada. Compare o resultado da estimativa com o valor verdadeiro da energia de ionização, mostrado na figura 9-15.

Uma estimativa da energia total de um elétron típico pode ser obtida a partir da fórmula para a energia de átomos monoeletrônicos

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} \times 13{,}6 \text{ eV}$$

Se colocarmos $n = 1$ e usamos um Z efetivo com o valor $Z_1 = Z/2 = 92/2 = 46$, o valor absoluto do resultado é a energia de ionização. Assim obtemos

$$|E| = (46)^2 \times 13{,}6 \text{ eV} \simeq 3 \times 10^4 \text{ eV}$$

Da figura 9-15 encontramos que a energia de ionização verdadeira é

$$|E| = 4 \text{ eV}$$

Sem o princípio de exclusão a energia de ionização do ^{92}U seria quatro ordens de grandeza maior do que realmente é. ▲

9-8 ESPECTROS DISCRETOS DE RAIO X

Num tubo de raio X, como o que aparece na figura 2-9, são emitidos elétrons de um catodo aquecido e, em seguida, acelerados num feixe até atingirem energias cinéticas da ordem de 10^4 eV, por meio de uma voltagem aplicada entre catodo e anodo, e finalmente colidem contra o anodo. Ao atravessarem os átomos do anodo, elétrons do feixe podem eventualmente passar próximo de elétrons de subcamadas *internas*. Graças à interação coulombiana entre um elétron energético do feixe e o elétron atômico, aquele pode ceder energia suficiente a este para retirá-lo de seu nível de energia muito negativo e ejetá-lo do átomo. Isto deixa o átomo num estado altamente excitado, porque um de seus elétrons de energia muito negativa está faltando. O átomo poderá voltar a seu estado fundamental emitindo um conjunto de fótons de alta energia, e, portanto, de alta freqüência, que pertencem a seu *espectro de raio X*. (A interação entre um elétron do feixe e um elétron atômico de uma subcamada externa, produzindo estados excitados de baixa energia e dando origem a um espectro ótico, será discutida no próximo capítulo.) O espectro total de radiação X emitido por um tubo de raio X consiste num espectro discreto superposto a um *continuum*, como aparece ilustrado num caso típico na figura 9-16. O *continuum* é devido ao processo de *bremsstrahlung* que ocorre quando os elétrons do feixe são decelerados no espalhamento produzido pelos núcleos dos átomos no anodo. Como vimos na seção 2-6, a forma do *continuum* devido ao *bremsstrahlung* depende sobretudo da energia do feixe de elétrons. A forma do espectro de raio X discreto é, porém, característica dos átomos que compõem o anodo.

Os espectros de raio X discretos têm interesse prático pois o raio X é utilizado em muitas aplicações tecnológicas e científicas. Têm também um interesse teórico porque fornecem informações sobre as energias dos elétrons nas subcamadas internas dos átomos. Veremos que essas informações estão em bom acordo com as previsões da teoria de Hartree.

Como um exemplo da produção de um espectro de raio X discreto, suponha que um elétron é inicialmente removido de uma subcamada $1s$ de um átomo no anodo do tubo. Na primeira etapa do processo de desexcitação, um elétron de uma das subcamadas de energia menos negativa cai no buraco da subcamada $1s$; por exemplo, um elétron $2p$. Isto produz um buraco na subcamada $2p$, mas a energia de excitação do átomo será consideravelmente reduzida. A energia se conserva pela emissão de um fóton de energia igual à diminuição da energia de excitação do átomo, isto é, igual à diferença entre as energias associadas com a falta de um elétron nas subcamadas $1s$ e $2p$. Normalmente haverá várias etapas subseqüentes no processo de desexcitação. O buraco na subcamada $2p$ poderá, por exemplo, ser preenchido por um elétron $3d$, deixando um buraco na subcamada $3d$ que por sua vez será preenchido por um elétron $4p$, etc. . . O efeito resultante de cada etapa é a passagem de um *buraco* para uma subcamada de energia menos negativa. Quando o buraco atinge a subcamada do átomo de menor energia negativa, normalmente a camada mais externa, ele é preenchido pelo elétron inicialmente ejetado da subcamada $1s$ ou, mais freqüentemente, por um outro elétron qualquer do anodo. O átomo fica novamente neutro e no estado fundamental.

Os níveis de energia de um átomo envolvido na emissão de seu espectro discreto de raio X são melhor representados em termos de um diagrama de níveis de energia bem diferente do tipo padrão com o qual estamos habituados. A figura 9-17 mostra um diagrama desse tipo para o

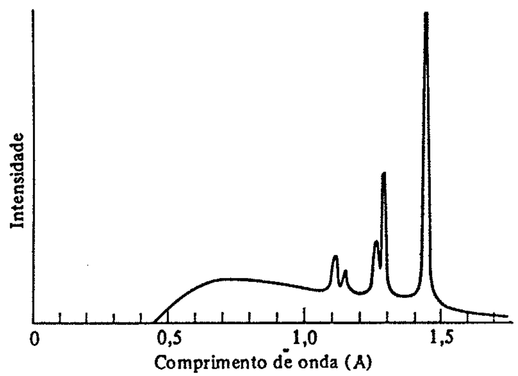
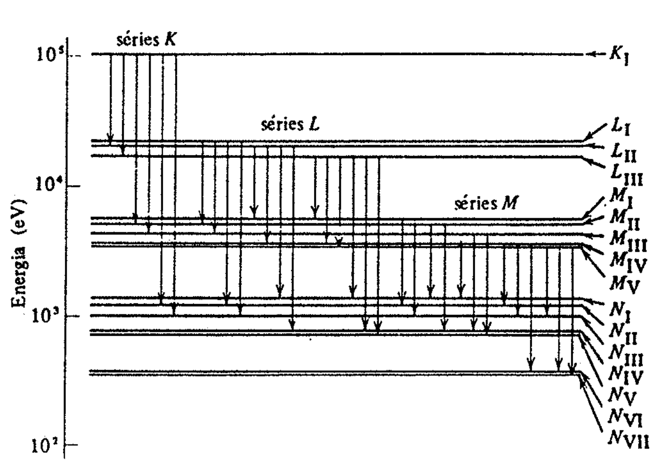


FIGURA 9-16. Um espectro de raio X típico. As linhas são características dos átomos do anodo do tubo de raio X (tungstênio no caso acima). O *continuum* provém do *bremsstrahlung* produzido pelos elétrons acelerados no espalhamento com os núcleos desses átomos.

átomo de ^{92}U, incluindo todos seus níveis raio X até $n = 4$. Devido à vasta gama de energias envolvidas, utiliza-se convencionalmente uma escala de energia logarítmica. Para simplificar a discussão, convencionou-se também definir a energia total do átomo como zero quando este se encontra no estado fundamental. Como a escala de energia é logarítmica, o nível de energia zero



n	l	j
1	0	1/2
2	0	1/2
2	1	1/2
2	1	3/2
3	0	1/2
3	1	1/2
3	1	3/2
3	2	3/2
3	2	5/2
4	0	1/2
4	1	1/2
4	1	3/2
4	2	3/2
4	2	5/2
4	3	5/2
4	3	7/2

FIGURA 9-17. Níveis de energia de raio X mais altos para o átomo de urânio e as transições permitidas pelas regras de seleção.

representando o estado fundamental não aparece no diagrama – o que não é um inconveniente. A diferença mais importante entre um diagrama de níveis de energia de raio X e um diagrama de níveis de energia normal é que o diagrama de raio X dá a energia do átomo quando *falta* um elétron de números quânticos n, l e j. Em outras palavras, o diagrama descreve os níveis de energia do *buraco*, definido pelos números quânticos n, l e j, e que passa de uma subcamada a outra próxima, quando o átomo emite seu espectro de raio X discreto. Como um buraco representa a ausência de um elétron de energia negativa, a energia associada a um buraco é positiva.

Os níveis de energia da figura 9-17 são também identificados por uma notação freqüentemente usada na discussão de espectros de raio X. Nesta notação, o valor do número quântico n é especificado por letras maiúsculas, segundo o esquema da tabela 9-4. Isto é, um nível $n = 1$ é denominado nível K, $n = 2$ é chamado nível L, etc. . . Analogamente a camada $n = 1$ é denominada camada K, etc. . . Índices inferiores em algarismos romanos são utilizados para identificar os níveis de mesmo n numa seqüência de energias decrescentes. Isto é, em ordem de energia decrescente os três níveis L são chamados L_I, L_{II} e L_{III}.

Se a energia de um átomo com um elétron de números quânticos n, l e j for muito negativa, a energia de um átomo com um buraco de mesmos números quânticos será muito positiva, pois deverá ser fornecida mais energia ao átomo para retirar o elétron. Em outras palavras, a ausência de uma grande energia negativa é equivalente à presença de uma grande energia positiva. Tendo essa inversão em mente, e da figura 9-17, obtida a partir de uma análise do espectro de raio X discreto medido do ^{92}U, vemos que as dependências dos níveis de energia de raio X com os números quânticos n, l e j são as previstas da teoria de Hartree. A energia desses níveis aumenta com valores decrescentes de n e l, de acordo com a inversão da regra que descreve as previsões teóricas, estabelecida na seção anterior. O nível de energia de raio X para $j = l + 1/2$ tem energia mais baixa e o nível para a outra possibilidade, $j = l - 1/2$, tem energia mais alta. Esta é a inversão esperada do desdobramento dos níveis de energia segundo j, discutida em conexão com os átomos monoeletrônicos na seção 8-6. Na camada L ($n = 2$) do ^{92}U esse desdobramento

TABELA 9-4. Notação espectroscópica para n

n	1	2	3	4	5	...
Notação Espectroscópica	K	L	M	N	O	...

é maior do que 2000 eV, e é maior do que a dependência com l. Assim torna-se muito apropriado chamar a dependência em j dos níveis de energia de raio X de "desdobramento de estrutura fina". A forte dependência em j, característica das camadas internas de todos os átomos, com exceção daqueles com Z muito pequeno, é parcialmente devida ao aumento da intensidade da interação spin-órbita provocada pelo valor elevado do termo $\overline{(1/r)dV(r)/dr}$ em (8-35). Estão também envolvidos outros efeitos relativísticos que se tornam importantes devido às altas velocidades dos elétrons que populam as camadas internas dos átomos.

É conveniente pensar na produção dos espectros discretos de raio X em termos da criação de um buraco em um dos níveis atômicos de alta energia e a passagem subseqüente do buraco pelos níveis de energia mais baixa, como foi apontado anteriormente. Em cada passagem, um fóton de raio X é emitido levando o excesso de energia. A freqüência ν do fóton está relacionada à energia E transportada por ele através da relação usual, $E = h\nu$. Nem todas as transições ocorrem. Existem as seguintes *regras de seleção* para a variação dos números quânticos do buraco:

$$\Delta l = \pm 1 \qquad (9\text{-}28)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \qquad (9\text{-}29)$$

São as mesmas regras de seleção (8-37) e (8-38) para um elétron num átomo monoeletrônico e têm a mesma explicação apresentada na seção 8-7. O diagrama de níveis de energia de raio X para o ^{92}U, da figura 9-17, mostra as transições que obedecem a essas regras de seleção. A totalidade dos raios X emitidos nessas transições (mais algumas outras observadas pouco freqüentemente e que violam às regras de seleção) constitui o espectro discreto de raio X de um átomo. Todas as transições da camada K produzem linhas das denominadas *séries K*, com K_α correspondendo à transição para a camada L, K_β para a camada M, etc. . . Todas as transições da camada L produzem linhas das *séries L*, e assim por diante.

EXEMPLO 9-8

Determine a tensão de aceleração mínima necessária para um tubo de raio X com um anodo de ^{26}Fe emitir uma linha K_α do espectro. Determine também o comprimento de onda de um fóton K_α.

Podemos utilizar a descrição aproximada dos resultados da teoria de Hartree para estimar a energia de excitação do átomo de ^{26}Fe com um buraco em sua camada K. A equação (9-27) nos diz que essa energia é

$$E_K \simeq +\frac{\mu Z_n^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \simeq 13{,}6\frac{Z_n^2}{n^2}\text{eV}$$

$$\simeq 13{,}6(Z-2)^2\text{eV} = 13{,}6 \times (24)^2 \text{ eV}$$

$$\simeq +7{,}8 \times 10^3 \text{ eV}.$$

onde usamos $n = 1$ e $Z_n = Z_1 = Z - 2$. Um elétron do feixe bombardeando um átomo no anodo deverá ter essa energia para produzir um buraco. A tensão V necessária para acelerar o elétron do feixe a essa energia é simplesmente

$$V \simeq 7{,}8 \times 10^3 \text{ V}$$

Depois do átomo ter emitido um fóton K_α, o buraco se encontrará em sua camada L. Sua energia será então

$$E_L \simeq +13{,}6\frac{Z_n^2}{n^2}\text{ eV} \simeq 13{,}6\frac{(26-10)^2}{4}\text{eV} \simeq +8{,}7 \times 10^2 \text{ eV}$$

onde fizemos $n = 2$, segundo os resultados do exemplo 9-5, fizemos $Z_n = Z_2 = Z - 10$. O fóton leva uma energia

$$h\nu = E_K - E_L$$

Mas como o valor de E_L é somente cerca de 10% do valor de E_K e como a aproximação grosseira que utilizamos para obter E_K não tem normalmente uma precisão de 10%, poderíamos escrever igualmente

$$h\nu \simeq E_K$$

O comprimento de onda λ do fóton está relacionado com sua freqüência ν e velocidade c pela expressão

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{h\nu}{hc}$$

de modo que

$$\frac{1}{\lambda} \simeq \frac{E_K}{hc} \simeq \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 4\pi c\hbar^3}(Z-2)^2$$

O termo que multiplica $(Z-2)^2$ é a constante de Rydberg, R_M, definida em (4-22). Assim

$$\frac{1}{\lambda} \simeq R_M(Z-2)^2 \simeq 1{,}1 \times 10^7 \times (24)^2 \text{ m}^{-1} = 6{,}3 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \qquad (9\text{-}30)$$

e

$$\lambda \simeq 1{,}6 \times 10^{-10} \text{ m} = 1{,}6 \text{ Å}$$

Este comprimento de onda é da ordem do tamanho de uma molécula típica, ou do espaçamento entre átomos ou moléculas num cristal. Conseqüentemente os raios X K_α, o ^{26}Fe podem ser usados em experiências de difração para estudar a estrutura de moléculas ou cristais. ▲

Um aspecto inesperado dos espectros discretos de raio X é que as freqüências e comprimentos de onda das linhas variam lentamente de elemento a elemento. Não há as variações bruscas de um elemento ao seguinte que são observadas nos espectros atômicos na gama de freqüências óticas. A razão é que as características dos espectros de raio X dependem das energias de ligação dos elétrons das camadas internas. Essas energias de ligação aumentam uniformemente com valores crescentes de Z, devido à carga nuclear, e não são afetadas pelas variações periódicas do número de elétrons das camadas externas do átomo que afetam os espectros óticos. A regularidade dos espectros de raio X foi pela primeira vez observada por Moseley. Em 1913 ele fez um levantamento de espectros de raio X e obteve dados para vários elementos dos comprimentos de onda da linha K_α. (Há na verdade duas linhas K_α muito próximas, como pode ser visto na figura 9-17, mas era difícil para Moseley resolver essa estrutura.) Os comprimentos de onda medidos podiam ser previstos, dentro da precisão experimental, pela fórmula empírica

$$\frac{1}{\lambda} \simeq C(Z-a)^2 \qquad (9\text{-}31)$$

onde C é uma constante com um valor próximo da constante de Rydberg, R_M, e a é uma constante com um valor em torno de 1 ou 2. Esta fórmula e alguns dos dados aparecem na figura 9-18.

Moseley interpretou a fórmula empírica em termos do modelo de Bohr, proposto pouco antes de suas medidas. Ele fez essencialmente o mesmo cálculo do exemplo 9-8 para obter (9-30), que está em bom acordo com (9-31), mas ele extraiu a equação de energia, (9-27), do modelo de Bohr e não da teoria de Hartree. Isto é, ele adaptou a equação de energia de Bohr à (9-27) substituindo Z por Z_n, como uma maneira de descrever a blindagem da carga nuclear feita pelas cargas eletrônicas num átomo multieletrônico. Sua argumentação sobre a blindagem era semelhante à que usamos na seção 9-6, exceto pelo fato dele considerar os elétrons se deslocando em órbitas bem definidas de Bohr e ter concluído que $Z_1 \simeq Z - 1$ em vez de $Z_1 \simeq Z - 2$.

O trabalho de Moseley, executado quando ele ainda era um estudante de pós-graduação, foi um passo importante no desenvolvimento da física quântica. Sua aplicação simples e com êxito do modelo de Bohr aos espectros discretos de raio X forneceu uma de suas primeiras confirmações. Usando a fórmula empírica para determinar Z ele estabeleceu sem ambigüidade a correlação entre a carga nuclear de um átomo e sua posição na tabela periódica dos elementos. Encontrou, por exemplo, que o número atômico do ^{27}Co é menor de uma unidade do que o do ^{28}Ni, embora seu peso atômico seja maior. Mostrou também a existência de falhas na tabela periódica em $Z = 43, 61, 72$ e 75. Elementos com esses números atômicos foram posteriormente descobertos. As contribuições de Moseley cessaram com sua convocação para a Primeira Guerra Mundial, da qual ele não retornou.

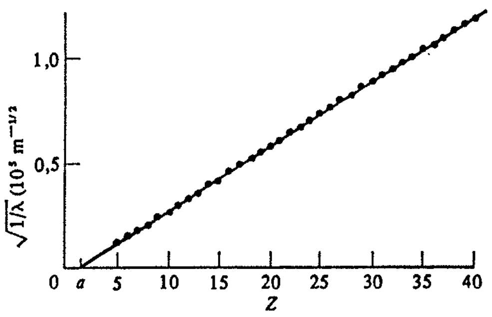


FIGURA 9-18. Os pontos representam os dados de Moseley e a linha contínua sua fórmula empírica. A linha é reta porque a raiz quadrada do recíproco do comprimento de onda das linhas de raio X aparece em função do número atômico dos átomos que produzem essas linhas.

EXEMPLO 9-9

A probabilidade com que um átomo de ^{82}Pb absorve, por efeito fotoelétrico, um fóton de raio X de um feixe incidente de fótons está dada na figura 9-19, onde aparece a seção reta de absorção em função da energia $h\nu$ do fóton. A descontinuidade proeminente logo abaixo de 10^5 eV é denominada de *borda de absorção K*. Mostre que ela ocorre a uma energia para a qual o fóton incidente pode produzir um buraco na camada K do ^{82}Pb. Explique então a origem das descontinuidades que aparecem um pouco acima de 10^4 eV.

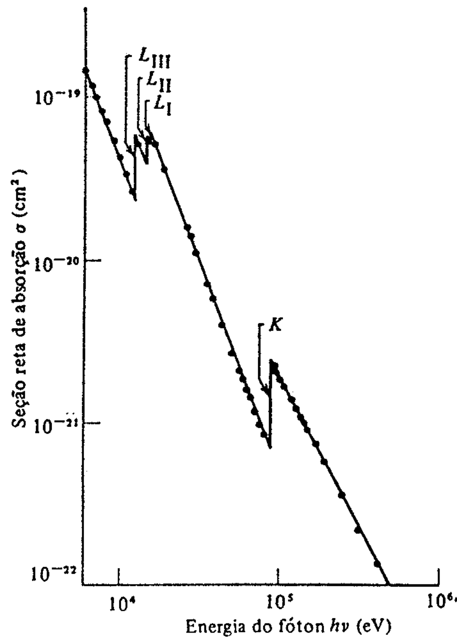


FIGURA 9-19. A probabilidade para que um átomo de chumbo absorva um fóton de raio X pelo efeito fotoelétrico, em função da energia do fóton. A probabilidade está expressa em termos da seção reta de absorção.

Segundo (9-27), a energia necessária para produzir um buraco na camada K do ^{82}Pb é aproximadamente

$$E_K \simeq +13{,}6\,\frac{Z_n^2}{n^2}\,\text{eV} \simeq 13{,}6\,(Z-2)^2\,\text{eV} = 13{,}6 \times (80)^2\ \text{eV} = 8{,}7 \times 10^4\ \text{eV}$$

Isto concorda a alguns por cento com a energia média da borda de absorção K. Um fóton cuja energia é ligeiramente superior a esse limite pode ser absorvido pelo efeito fotoelétrico por qualquer elétron do átomo. Mas um fóton com energia ligeiramente inferior não terá energia suficiente para ejetar um elétron da camada K e para ele não poderá haver efeito fotoelétrico com um elétron da camada K. Assim, a seção reta de absorção do efeito fotoelétrico cai abruptamente na borda de absorção K.

Em energias pouco acima de 10^4 eV encontram-se três bordas de absorção L. Isto ocorre nas energias necessárias para produzir buracos na camada L do átomo. Existem três porque a "estrutura fina", devido à interação spin-órbita e efeitos relativísticos, desdobra o nível L em três níveis, L_I, L_{II} e L_{III}, como pode ser visto na figura 9-17. ▲

QUESTÕES

1. Por que é difícil distinguir os dois elétrons de um átomo de hélio mas não os dois elétrons pertencentes a átomos de hidrogênio separados? E numa molécula diatômica de hidrogênio?

2. Explique, sem se referir à equação de Schroedinger independente do tempo, por que a autofunção (9-3) em forma de produto implica que as duas partículas por ela descritas se movem independentemente.

3. Pode *você* escrever uma equação de Schroedinger independente do tempo para duas partículas idênticas, sem usar índices para as partículas?

4. Ao trabalhar com sistemas quânticos contendo partículas idênticas, não seria questionável a utilização de índices para as partículas? Se não, explique qual a precaução que deve ser tomada ao usá-los.

5. O valor de uma autofunção total anti-simétrica mudando quando as coordenadas das partículas são trocadas, como poderá ela ser utilizada para dar uma descrição precisa de um sistema de elétrons?

6. A degenerescência de troca aumenta o número de estados degenerados num átomo contendo dois elétrons? Explique.

7. Você acha que o sinal da carga de uma partícula elementar, como um elétron ou próton, é uma propriedade mais fundamental ou menos fundamental do que o "sinal" de sua simetria?

8. Os átomos seriam mais afetados por uma inversão dos sinais das cargas de todas suas partículas constituintes ou pela troca de todas as suas simetrias?

9. O que significa exatamente a afirmação de que a variável de spin não é contínua?

10. Seria possível medir efeitos de força de troca atuando entre dois elétrons se não houvesse interação de Coulomb entre os mesmos para produzir uma energia de interação cuja intensidade depende do sinal da força de troca?

11. Por que seria muito mais difícil resolver uma equação de Schroedinger independente do tempo para um sistema de partículas que interagem do que para um sistema de partículas que se movem independentemente?

12. Descreva as etapas de um ciclo do tratamento autoconsistente de Hartree de um átomo multieletrônico. Por que a estimativa do potencial resultante $V(r)$ obtida no fim do ciclo é mais precisa do que a utilizada no início?

13. Por que a dependência angular das autofunções de um átomo multieletrônico é a mesma de um átomo monoeletrônico? Por que a dependência radial é diferente, exceto próximo à origem?

14. Qual é a justificativa para o uso das equações dos átomos monoeletrônicos com um Z efetivo para discutir os átomos multieletrônicos?

15. Quais as conseqüências do fato de que os tamanhos de todos os átomos sejam aproximadamente os mesmos? Quais as razões para esse fato?

16. Imagine um sistema puramente mecânico no qual uma partícula clássica exibiria a tendência, ilustrada na figura 9-12, de evitar o ponto em torno do qual ela gira.

17. Explique todos os aspectos da dependência com Z das energias das subcamadas, desenhada na figura 9-14.

18. Por que é particularmente difícil separar misturas de elementos de terras raras por processos químicos?

19. Por que podemos ter certeza de que não existiria vida se não existissem moléculas?

20. Qual a propriedade dos raios X que os torna tão útil para ver estruturas internas, normalmente invisíveis?

21. Dê um exemplo do mundo clássico onde o conceito de buraco pode ser usado de maneira comparável à utilizada na discussão dos espectros discretos de raio X.

22. Qual o argumento que Moseley teria usado para concluir que o Z efetivo para a camada K é $Z_1 \simeq Z - 1$? Seria possível usar a lei de Gauss da eletrostática e aplicá-la para estimar a blindagem produzida pelos elétrons ao se moverem ao longo das órbitas de Bohr?

23. Quais os aspectos da tabela periódica da figura 9-13 que Mendeleev teria deixado de reconhecer?

24. As propriedades dos elétrons em átomos multieletrônicos fornecem alguma explicação para o elemento de maior número atômico encontrado na natureza ser o ^{92}U?

25. Qual é, em sua opinião, a conseqüência mais importante do princípio de exclusão?

PROBLEMAS

1. Utilizando o processo indicado no texto, deduza a equação de Schroedinger independente do tempo (9-1) para duas partículas idênticas confinadas numa caixa e que não interagem.

2. Aplicando a técnica de separação de variáveis, mostre que, para um potencial de forma aditiva do tipo (9-2), existem soluções para a equação de Schroedinger independente do tempo para duas partículas, (9-1), na forma de um produto tipo (9-3).

3. Troque os índices de partícula nas duas funções densidade de probabilidade, obtidas a partir das autofunções simétrica e anti-simétrica (9-8) e (9-9), e mostre que nenhuma delas é afetada pela troca.

4. Verifique que a forma expandida da autofunção de três partículas do exemplo 9-2 é anti-simétrica em relação a uma troca dos índices das duas partículas.

5. Verifique que a forma expandida da autofunção de três partículas do exemplo 9-2 é, identicamente, igual a zero, se duas partículas se encontram no mesmo estado quântico espacial e de spin.

6. Verifique que o fator de normalização que aparece no exemplo 9-2, $1/\sqrt{3!}$, está correto.

7. Verifique que a forma expandida da autofunção de três partículas do exemplo 9-3 é simétrica em relação a uma troca dos índices de duas partículas.

8. Uma partícula α contém dois prótons e dois nêutrons. Mostre que se cada um de seus constituintes for anti-simétrico, ela deverá ser simétrica, como aparece na tabela 9-1. (Sugestão: Considere um par de partículas α e o efeito de trocar os índices de todas as componentes de uma pelos de todos os componentes da outra.)

9. Escreva uma expressão para o valor esperado da energia associada com a interação coulombiana entre os dois elétrons de um átomo de hélio em seu estado fundamental. Use para o sistema uma autofunção espacial composta pelo produto de autofunções de átomos monoeletrônicos, cada uma descrevendo um elétron que se move independentemente em torno do núcleo com $Z = 2$. Não se preocupe em calcular a integral do valor esperado e, em vez disso, discuta sua relação com os níveis de energia da figura 9-7.

10. Prove que duas quaisquer autofunções ligadas não degeneradas diferentes, $\psi_i(x)$ e $\psi_j(x)$, que sejam soluções da equação de Schroedinger independente do tempo para o mesmo potencial $V(x)$ obedecem à relação de *ortogonalidade*

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^*(x)\psi_i(x)\,dx = 0 \qquad i \neq j$$

(Sugestão: (i) Escreva as equações para as quais ψ_i e ψ_j são soluções e tome o complexo conjugado da segunda para obter a equação satisfeita por ψ_j^*. (ii) Multiplique a equação em ψ_i por ψ_j^*, e a equação em ψ_j^* por ψ_i e subtraia uma da outra. (iii) Integre usando uma relação do tipo $\psi_j^* d^2\psi_i/dx^2 - \psi_i d^2\psi_j^*/dx^2 = (d/dx)(\psi_j^* d\psi_i/dx - \psi_i d\psi_j^*/dx)$.) A demonstração pode ser estendida para autofunções degeneradas e também para autofunções não ligadas que sejam devidamente normalizadas. Você vê como fazê-lo?

11. (a) Utilizando o processo indicado na seção 9-5, desenvolva a equação de Schroedinger independente do tempo para um sistema de Z elétrons de um átomo, que se movem independentemente num conjunto potenciais resultantes $V(r)$. (b) A seguir, separe-a num conjunto de Z equações de Schroedinger independentes do tempo idênticas, uma para cada elétron. (c) Verifique que a forma de qualquer delas é do tipo (9-22). (d) Compare essa forma com a equação de Schroedinger independente do tempo para o átomo monoeletrônico, (7-12).

12. (a) Mostre que existe $N!$ termos na combinação linear de uma autofunção anti-simétrica total que descreve um sistema de N elétrons independentes. (Sugestão: Considere o exemplo 9-2 e utilize a técnica de indução matemática.) (b) Determine o número de tais termos para o caso do argônio com $Z = 18$. (Sugestão: Use uma tabela matemática para o cálculo de $N!$ ou a fórmula de Stirling, encontrada facilmente em livros de matemática, para aproximar o cálculo.) (c) Estabeleça resumidamente a conexão entre os resultados de (b) e o processo utilizado por Hartree no tratamento do átomo de argônio.

13. (a) Utilize informações da figura 9-11 para fazer um desenho, em papel semi-log, do potencial resultante $V(r)$ para o átomo de argônio. Determine vários valores de r/a_0 entre 0 e 0,25, pois essa informação será usada no problema 17. (b) Mostre também os níveis de energia E_1 e E_2, usando as estimativas do exemplo 9-5, e o nível de energia E_3, usando os dados medidos da figura 9-15.

14. (a) Determine o valor de Z_1 para o átomo de hélio, o qual, ao ser utilizado na equação da energia (9-27), verifica a energia do estado fundamental mostrado na figura 9-6. (b) Compare Z_1 com Z. (c) Tem sentido Z_1 para um átomo com tão poucos elétrons como o hélio? Explique simplificadamente.

15. (a) Use o valor de Z_n para o átomo de argônio obtido no exemplo 9-5 na equação do átomo monoeletrônico que dá o valor esperado da coordenada radial e determine os raios das camadas atômicas $n = 1$, 2 e 3. (b) Compare os resultados obtidos com a figura 9-10.

16. Deduza o argumento matemático para a tendência, ilustrada na figura 9-12, que um elétron atômico com momento angular L tem de evitar o ponto em torno do qual ele gira. Trate o elétron semiclassicamente supondo que ele se move sobre uma órbita num plano fixo que passa pelo núcleo. (a) Mostre que sua energia total pode ser escrita como

$$E = \frac{p_\parallel^2}{2m} + \left[V(r) + \frac{L^2}{2mr^2} \right] = \frac{p_\parallel^2}{2m} + V'(r)$$

onde $p_\parallel$ é a componente do momento linear paralela ao raio vetor de comprimento r. (b) Explique por que isso indica que seu movimento radial é idêntico ao de um sistema unidimensional com potencial $V'(r)$. (c) Mostre a seguir que $V'(r)$ torna-se repulsivo para

pequenos valores de r por causa da predominância do termo $L^2/2mr^2$, denominado às vezes de *potencial centrífugo.*

17. (a) Faça o gráfico dos potenciais $V'(r)$ definido no problema 16, para o átomo de argônio para $l = 0$ e $l = 1$, adicionando os potenciais centrífugos correspondentes ao $V(r)$ obtido no problema 13. (b) Desenhe também o nível de energia E_2. (c) Mostre os limites do movimento clássico, quando $E_2 \geqslant V'(r)$. (d) Compare esses limites com as densidades de probabilidades radiais da figura 9-10, para $n = 2, l = 0$ e $n = 2, l = 1$.

18. Escreva as configurações para os estados fundamentais do ^{28}Ni, ^{29}Cu, ^{30}Zn e ^{31}Ga.

19. Escreva as configurações para os estados fundamentais de todos os lantanídeos. Quando for o caso, aproveite as configurações comuns a todo o conjunto e indique apenas as subcamadas diferentemente ocupadas.

20. Trabalhos recentes em física nuclear prevêem que núcleos com número atômico $Z = 110$ seriam suficientemente estáveis para permitir que alguns desses elementos tivessem sobrevivido desde o tempo da formação dos elementos. (a) Preveja uma configuração provável para esse elemento. (b) Faça uma previsão sobre o comportamento químico desse elemento. (c) Onde deveríamos começar a procurar traços do mesmo?

21. (a) A partir de informações contidas nas figuras 9-6 e 9-15, determine a energia necessária para remover o elétron remanescente do estado fundamental de um átomo de hélio ionizado uma vez. (b) Compare essa energia com a energia prevista pela mecânica quântica de átomos monoeletrônicos.

22. (a) Faça uma representação gráfica esquemática do diagrama padrão de níveis de energia para o átomo ^{22}Ti, mostrando os estados populados pelos elétrons no caso em que falta um elétron da camada K. O diagrama deverá ser comparável ao da figura 9-9, isto é, não é necessário dar as energias dos níveis numa escala precisa nem é preciso distinguir entre os níveis L_I, L_{II} e L_{III}, etc. . . (b) Faça o mesmo para o caso em que o elétron pertencia à camada L. (c) Faça uma representação gráfica esquemática de um diagrama de raio X de níveis de energia explicitando as energias do átomo quando existe um buraco nas camadas K ou L. (d) Compare a utilidade dos diagramas padrão e de raio X para os níveis de energia, nos casos onde há um buraco numa camada interna. (e) Faça também essa comparação quando há um buraco numa camada externa.

23. Os comprimentos de onda das linhas das séries K do ^{74}W são (desprezando a estrutura fina): para K_α, $\lambda = 0{,}210$ Å; para K_β, $\lambda = 0{,}184$ Å e para K_γ, $\lambda = 0{,}179$ Å. O comprimento de onda correspondente à borda de absorção K é $\lambda = 0{,}178$ Å. Use essas informações para construir um diagrama de níveis de energia de raio X para o ^{74}W.

24. (a) Faça uma estimativa grosseira da tensão de aceleração mínima necessária para um tubo de raio X com um anodo de ^{26}Fe emitir uma linha L_α de seu espectro. (Sugestão: Como no exemplo 9-5, $Z_2 \simeq Z - 10$.) (b) Determine também o comprimento de onda do fóton L_α.

25. (a) Use os dados de Moseley da figura 9-18 para determinar os valores das constantes C e a de sua fórmula empírica, (9-13). (b) Compare esses valores com os de (9-30) deduzidos dos resultados da teoria de Hartree.

26. Suspeita-se que, num bloco de uma liga, cobalto se encontra fracamente misturado com ferro. Para ver regiões de alta concentração em cobalto, faz-se um raio X do bloco. (a) Preveja as energias das bordas de absorção K de seus constituintes. (b) Determine em seguida a energia do fóton de raio X que daria um bom contraste. Isto é, determine a energia do fóton para o qual a probabilidade de absorção por um átomo de cobalto seria muito diferente do que a probabilidade de absorção por um átomo de ferro.

10

Átomos Multieletrônicos-Excitações Óticas

10

Átomos Multieletrônicos-Excitações Óticas

10-1 INTRODUÇÃO

A descrição do comportamento dos elétrons em átomos multieletrônicos envolve uma sucessão de aproximações sucessivamente mais exatas. O primeiro passo consiste em considerar somente as interações mais fortes sofridas pelos elétrons atômicos. Esta é a aproximação de Hartree, discutida no capítulo anterior, e na qual cada elétron é tratado como se estivesse movendo-se independentemente num potencial resultante esfericamente simétrico que descreve a média de suas interações coulombianas com o núcleo e os demais elétrons. Nos próximos passos a descrição torna-se cada vez mais precisa levando-se sucessivamente em conta as interações mais fracas sentidas pelos elétrons. Num átomo multieletrônico típico, essas interações mais fracas incluem duas que envolvem diferenças entre as interações coulombianas reais às quais os elétrons estão submetidos e a média descrita pelo potencial resultante. Uma delas produz o acoplamento entre os momentos angulares orbitais dos elétrons e a outra leva ao acoplamento entre seus momentos angulares de spin através de um efeito interessante de força de troca. Uma terceira interação mais fraca envolve os campos magnéticos internos do átomo e produz acoplamentos entre os momentos angulares orbitais e de spin. Uma quarta interação ainda mais fraca aparece quando o átomo é submetido a um campo magnético externo, como no denominado efeito Zeeman. Neste capítulo discutiremos qualitativamente as etapas dessa sucessão de aproximações e usaremos a discussão para descrever o comportamento dos elétrons atômicos. Isto é, consideraremos as quatro interações mais fracas sentidas pelos elétrons e veremos que elas fornecem uma explicação muito satisfatória para as importantes propriedades do estado fundamental e estados excitados de baixa energia de todos os átomos.

Um átomo passa de seu estado fundamental para um de seus estados excitados de baixa energia quando um elétron de uma de suas subcamadas externas recebe uma pequena quantidade de energia. Isso pode ocorrer, por exemplo, quando um átomo colide com outro num tubo de descarga de gás. O campo coulombiano do átomo incidente pode atuar sobre um elétron de uma subcamada externa do átomo atingido e fornecer a ele alguns elétrons-volt de energia de excitação. No processo de desexcitação, o átomo que recebeu energia passa do estado inicial excitado para o estado fundamental através da emissão de fótons de baixa energia cujas freqüências constituem seu *espectro ótico*. A excitação inicial é conseqüentemente denominada uma

excitação ótica. Observe o contraste entre uma excitação ótica, que implica fornecer uma pequena parcela de energia a um elétron numa subcamada externa, e uma excitação de raio X, conseqüência de uma grande quantidade de energia dada a um elétron situado numa subcamada interna.

Os estados excitados de baixa energia dos átomos, que entram na produção dos espectros óticos discretos, são certamente de maior interesse. Uma razão provém do fato de que o estudo desses estados excitados dos átomos leva a uma descrição extremamente completa de seus estados fundamentais. Uma outra razão é que as idéias gerais que subentendem os processos de aproximações sucessivas usados aqui são semelhantes às usadas nos processos de ciência e engenharia para transformar um problema complicado numa seqüência de etapas simples. Os detalhes do processo são especialmente interessantes para os estudantes que estudarão física além do nível desse curso, porque estão intimamente ligados aos tratamentos utilizados em teoria de moléculas, de núcleos e partículas elementares. Além do mais, espectros óticos são em si de grande interesse prático, pois são instrumentos experimentais valiosos em vários campos. O melhor exemplo é certamente a astronomia. Muito do que se conhece sobre as estrelas provém de medidas e análises dos espectros óticos. A configuração das linhas espectrais observadas no espectro de emissão é usada para identificar a composição das estrelas; a intensidade das linhas obtidas nos espectros de absorção é empregada na determinação da temperatura das superfícies estelares; o deslocamento Doppler das linhas espectrais é utilizado para medir a velocidade das estrelas e o efeito Zeeman é o método de medida dos campos magnéticos produzidos pelas estrelas.

10-2 ÁTOMOS ALCALINOS

Começaremos nosso estudo das excitações óticas dos átomos multieletrônicos com o caso mais simples: os *átomos alcalinos*. Esses átomos no estado fundamental contêm um conjunto de subcamadas totalmente cheias, a de maior energia sendo uma subcamada *p*, e um único elétron a mais na subcamada *s* seguinte. Como foi discutido na seção 9-7, a energia dos elétrons numa subcamada cheia *p* é ligeiramente mais negativa do que a energia de um elétron na próxima subcamada *s*. Conseqüentemente, os elétrons da subcamada *p* não são excitados em nenhum dos processos de baixa energia que levam à produção dos espectros óticos. Um átomo alcalino se constitui, em essência, de um caroço de gás nobre inerte mais um único elétron que se move numa subcamada externa. A análise do espectro ótico de um átomo alcalino em termos de seus estados excitados é bem simples já que os estados excitados podem ser descritos unicamente através desse único elétron, denominado oticamente ativo, sendo o caroço das subcamadas internas cheias totalmente ignorado. A energia total do caroço não muda e, conseqüentemente, a energia total do átomo é uma constante mais a energia total do elétron oticamente ativo. Ao discutir os estados excitados de um átomo alcalino, é conveniente definir o zero da energia total de forma que a energia total do átomo seja igual à do elétron oticamente ativo. Usando essa definição, apresentamos na figura 10-1 diagramas mostrando as energias do estado fundamental e primeiros estados excitados dos átomos alcalinos ^{3}Li e ^{11}Na, obtidos a partir de uma análise dos espectros óticos desses elementos, e também os níveis de energia do ^{1}H para $n = 2, 3, 4, 5$ e 6. Cada nível de energia é indiciado pelos números quânticos n e l do elétron oticamente ativo, isto é, por sua configuração. Esses diagramas não mostram os desdobramentos de estrutura fina, a serem discutidos em breve.

A teoria de Hartree funciona particularmente bem como primeira abordagem no cálculo dos níveis de energia do elétron oticamente ativo de um elemento alcalino, porque o potencial resultante $V(r)$, devido ao núcleo e elétrons do caroço, é real e esfericamente simétrico como suposto na teoria. As energias previstas pela teoria estão em excelente acordo com as apresentadas na figura 10-1. Além do mais, a teoria facilita a compreensão da estrutura desses diagramas de níveis de energia e sua relação com o diagrama para ^{1}H. A dependência da energia do elétron oticamente ativo com os números quânticos n e l é exatamente a descrita no capítulo anterior. Para um dado n, a energia é mais negativa para o menor valor de l porque o elétron passa mais tempo próximo ao centro do átomo, onde ele detecta toda a carga nuclear. No estado fundamental do átomo de ^{3}Li, o elétron oticamente ativo se encontra na subcamada 2*s* e sua energia é cerca de 2 eV mais negativa do que um elétron com $n = 2$ num átomo de ^{1}H. No primeiro estado excitado, o elétron oticamente ativo está na subcamada 2*p* e sua energia é somente cerca de 0,2 eV mais negativa do que a de um elétron com $n = 2$ num ^{1}H. Para o ^{11}Na a dependência em l faz o nível 4*s* tornar-se mais negativo do que o nível 3*d*. Contudo, para subcamadas de maior raio, com valores de n grandes, a dependência em l torna-se menos importante e os níveis de energia do elétron oticamente ativo encontram-se muito próximos dos níveis de energia de um elétron num átomo de ^{1}H. A razão é que a blindagem da carga nuclear $+Ze$ pela carga $-(Z-1)e$ dos elétrons do caroço do átomo alcalino é praticamente perfeita para um elétron numa subcamada de raio grande comparado ao raio do caroço e então esse elétron sente essencialmente o mesmo potencial coulombiano do que o devido a uma simples carga $+e$, como o elétron de um átomo de ^{1}H.

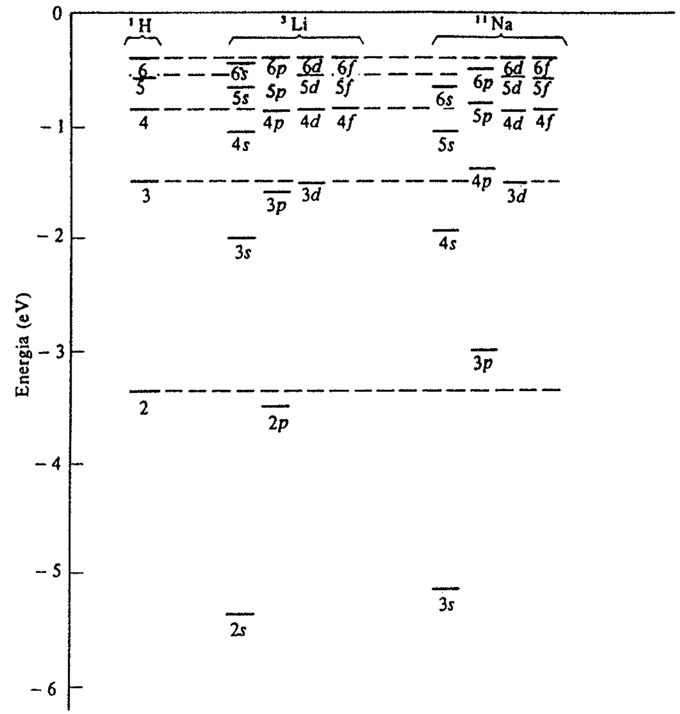


FIGURA 10-1. Alguns dos níveis de energia do hidrogênio, lítio e sódio.

As linhas dos espectros óticos emitidos pelos elementos alcalinos evidenciam um desdobramento de estrutura fina, indicando que todos os níveis de energia são duplos, exceto aqueles para os quais $l = 0$. Isso se deve à interação spin-órbita que age sobre o elétron oticamente ativo, isto é,

devido ao acoplamento entre o momento de dipolo magnético do elétron e o campo magnético interno ao qual está submetido por mover-se através do campo elétrico do átomo. Outros efeitos relativísticos, que são tão importantes quanto a interação spin-órbita no caso de um átomo monoeletrônico, são geralmente desprezíveis para os elétrons oticamente ativos em *todos* os átomos multieletrônicos. Podemos nos dar conta disso usando o resultado do modelo de Bohr (4-17)

$$v = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n\hbar}$$

para estimar a velocidade média v de um elétron oticamente ativo, desde que substituamos Z por Z_n. Como Z_n/n está em torno de um para os elétrons oticamente ativos de todos os átomos, a equação mostra que o valor médio de v/c é aproximadamente igual ao valor de v/c para o estado fundamental do átomo de ^{1}H; isto é, $v/c \simeq 10^{-2}$. Os efeitos relativísticos decorrentes para os elétrons oticamente ativos são, então, de mesma ordem de grandeza ao longo de toda a tabela periódica. Veremos a seguir que, contrariamente, a interação spin-órbita aumenta em valor rapidamente quando se sobe do ^{1}H para os demais elementos da tabela periódica, de forma que ela domina os demais efeitos relativísticos.

O desdobramento dos níveis de energia de um elemento alcalino, devido à interação spin-órbita sobre o elétron oticamente ativo, pode ser entendido considerando-se a energia de interação (8-35)

$$\overline{\Delta E} = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\,[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]\,\overline{\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}}$$

Os argumentos usados na dedução dessa equação aplicam-se tanto a um elétron oticamente ativo de um átomo alcalino quanto ao elétron do átomo monoatômico, desde que $V(r)$ seja igualado ao potencial resultante de Hartree e que o valor esperado de $(1/r)dV(r)/dr$ seja calculado usando-se a densidade de probabilidade obtida das autofunções de Hartree. Como ocorre no caso do átomo monoatômico, quando a interação spin-órbita é incluída, as autofunções que descrevem um elétron oticamente ativo de um átomo alcalino são indiciadas pelos números quânticos n, l, m_j. Esses números quânticos obedecem às mesmas regras anteriormente deduzidas. Explicitamente

$$s = 1/2 \qquad (10\text{-}1)$$

$$j = \begin{cases} l - 1/2,\; l + 1/2 & l \neq 0 \\ 1/2 & l = 0 \end{cases} \qquad (10\text{-}2)$$

$$m_j = -j,\ -j+1, \ldots, +j-1,\ +j \qquad (10\text{-}3)$$

Para $l = 0$, (8-35) mostra que a energia de interação spin-órbita é $\overline{\Delta E} = 0$. Para os demais valores de l, $\overline{\Delta E}$ apresenta dois valores diferentes, um positivo e outro negativo, dependendo se $j = l + 1/2$ ou $j = l - 1/2$. Assim, com exceção para $l = 0$, cada nível de energia é separado em duas componentes, uma de energia ligeiramente superior quando os momentos angulares orbital e de spin são "paralelos" e outra ligeiramente inferior quando esses momentos angulares são "antiparalelos". A diferença de energia é o trabalho necessário para girar o momento de dipolo magnético do elétron de uma orientação para outra no campo interno do átomo. A amplitude da separação em energia é proporcional ao valor esperado de $(1/r)dV(r)/dr$, que determina a intensidade do campo magnético. Como tanto $1/r$ quanto a derivada do potencial resultante $V(r)$ são grandes para pequenos valores de r, o valor esperado é dependente sobretudo do comportamento de $V(r)$ próximo de $r = 0$.

De acordo com (9-25), que explicita o potencial resultante $V(r)$ da teoria de Hartree, quanto maior for o valor de Z mais rapidamente $V(r)$ torna-se negativo quando r diminui. Assim, a intensidade de $dV(r)/dr$ aumenta quando Z aumenta, próximo de $r = 0$. Conseqüentemente $\overline{(1/r)dV(r)/dr}$ e a separação spin-órbita deverão aumentar com valores crescentes de Z. Esse comportamento pode ser confirmado pelos resultados experimentais da tabela 10-1, onde aparecem as separações dos níveis de energia de um elétron excitado para a primeira subcamada p de vários átomos alcalinos.

As linhas espectrais de um átomo alcalino são emitidas por transições entre níveis de energia cujos números quânticos satisfazem à *regra de seleção*:

$$\Delta l = \pm 1 \qquad (10\text{-}4)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \qquad (10\text{-}5)$$

TABELA 10-1. Separações dos Níveis de Energia devido à Interação Spin-Órbita em Alguns Átomos Alcalinos

Elemento	^{3}Li	^{11}Na	^{19}K	^{37}Rb	^{55}Cs
Subcamada	$2p$	$3p$	$4p$	$5p$	$6p$
Desdobramento spin-órbita (eV)	$0{,}42 \times 10^{-4}$	21×10^{-4}	72×10^{-4}	295×10^{-4}	687×10^{-4}

Estas regras de seleção para as transições do único elétron oticamente ativo de um átomo alcalino são as mesmas que valem para o elétron do átomo monoeletrônico e têm a mesma explicação. É óbvio que as freqüências das linhas espectrais são as diferenças de energia dos níveis envolvidos nas transições, divididas pela constante de Planck.

Se o átomo alcalino não estiver submetido a um campo magnético externo, somente uma das interações mais fracas, mencionadas na seção 10-1, age sobre o elétron oticamente ativo. Trata-se da interação spin-órbita proveniente da presença do campo magnético interno do átomo. Não existem outras interações mais fracas que sejam conseqüência da diferença entre as interações coulombianas reais experimentadas pelo elétron oticamente ativo e a média descrita pelo potencial resultante $V(r)$, esfericamente simétrico. A razão disso provém do fato de que o potencial a que está sujeito o elétron oticamente ativo é realmente esfericamente simétrico, já que todos os demais elétrons do átomo alcalino estão no caroço esfericamente simétrico. Veremos em breve que essa simplificação não é válida para um átomo típico.

EXEMPLO 10-1

A luz amarela de lâmpadas de vapor de sódio, freqüentemente empregadas na iluminação de ruas, é uma linha espectral devido a transições entre os níveis $3p$ e $3s$ do ^{11}Na. (a) Determine o comprimento de onda dessa linha, usando informações contidas na figura 10-1. (b) A linha é separada pela interação spin-órbita. Determine a diferença dos comprimentos de onda de suas duas componentes a partir das informações contidas na tabela 10-1. (c) Discuta também a aplicação das regras de seleção às transições envolvidas na emissão das duas componentes da linha.

(a) Uma observação cuidadosa da figura 10-1 mostra que a diferença de energia entre os níveis $3p$ e $3s$ do ^{11}Na é

$$E_{3p} - E_{3s} \simeq (-3{,}0 \text{ eV}) - (-5{,}1 \text{ eV}) = 2{,}1 \text{ eV}$$

Os fótons emitidos devido a transições entre esses níveis levam consigo uma energia $h\nu = E_{3p} - E_{3s}$, e têm freqüência ν e comprimento de onda λ, onde

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{h\nu} \simeq \frac{6{,}6 \times 10^{-34} \text{ J-s} \times 3{,}0 \times 10^{8} \text{ m/s}}{2{,}1 \text{ eV} \times 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} = 5{,}9 \times 10^{-7} \text{ m} = 5900 \text{ Å}$$

O valor obtido diretamente a partir de medidas cuidadosas é $\lambda = 5893$ Å.

(b) Segundo a tabela 10-1, a interação spin-órbita separa em dois o nível $3p$ produzindo uma diferença de energia entre eles de $dE = 2{,}1 \times 10^{-3}$ eV. Como

$$\lambda = c\nu^{-1}$$

segue que

$$d\lambda = -c\nu^{-2}\, d\nu$$

e o valor da separação em comprimento de onda das duas componentes da linha espectral será

$$d\lambda = \frac{c}{\nu^2} d\nu = \frac{hch\, d\nu}{(h\nu)^2} = \frac{hc\, dE}{(h\nu)^2}$$

$$\simeq \frac{6{,}6 \times 10^{-34} \text{ J-s} \times 3 \times 10^{8} \text{ m/s} \times 2{,}1 \times 10^{-3} \text{ eV} \times 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ J/eV}}{(2{,}1 \text{ eV} \times 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ J/eV})^2}$$

$$= 5{,}7 \times 10^{-10} \text{ m} = 5{,}7 \text{ Å}$$

(c) O nível $3p$ de maior energia corresponde a $j = l + 1/2 = 1 + 1/2 = 3/2$ e o nível $3p$ de menor energia corresponde a $j = l - 1/2 = 1 - 1/2 = 1/2$. O nível $3s$ não é separado porque $l = 0$ e $j = 1/2$ unicamente. Para as transições do nível $3p$ mais elevado ao nível $3s$, $\Delta l = -1$ e $\Delta j = -1$; para as transições do nível $3p$ inferior ao nível $3s$, $\Delta l = -1$ e $\Delta j = 0$. Ambas as transições satisfazem portanto às regras de seleção (10-4) e (10-5). ▲

10-3 ÁTOMOS COM VÁRIOS ELÉTRONS OTICAMENTE ATIVOS

Vamos considerar agora o caso mais típico de um átomo contendo um caroço de subcamadas completamente cheias circundando o núcleo e vários elétrons numa subcamada parcialmente cheia externa. Como qualquer um desses elétrons pode participar em excitações que acarretam a emissão no espectro ótico do átomo, todos os elétrons da subcamada parcialmente cheia são oticamente ativos. Os estados excitados de um átomo desse tipo são tratados usando-se inicialmente a aproximação de Hartree, que é responsável pelas interações mais intensas sentidas por seus elétrons oticamente ativos e, em seguida, pela inclusão de efeitos de outras interações que embora mais fracas ainda são importantes.

Deve-se enfatizar que consideraremos aqui, e no resto do capítulo, somente átomos nos quais a subcamada externa é *menos do que meio cheia*. Se a subcamada é mais do que meio cheia, as excitações óticas do átomo são discutidas em termos do comportamento dos buracos – e não elétrons – como fizemos para os espectros de raio X. Como um buraco é a ausência de uma carga negativa, é equivalente à presença de uma carga positiva. Devido a essa inversão de sinal, certos efeitos que iremos considerar terão uma inversão de sinal nos átomos cujas subcamadas externas são mais do que meio cheias.

Na aproximação de Hartree, a energia de cada elétron oticamente ativo que se move independentemente é determinada por seus números quânticos n e l. A dependência de sua energia E_{nl} com esses dois números quânticos é semelhante à do elétron único oticamente ativo num átomo alcalino de mesmo caroço, pois seu potencial resultante não é muito diferente do potencial resultante devido somente ao caroço. A energia total do átomo é a energia total constante do caroço mais a soma das energias totais dos elétrons oticamente ativos. Conseqüentemente, a energia do átomo é determinada totalmente, na aproximação de Hartree, pela configuração dos elétrons oticamente ativos, que especifica os números quânticos n e l de cada um desses elétrons. Como existem $2l + 1$ valores possíveis de m_l para cada l e como também há 2 valores possíveis de m_s, cada configuração tem diversos estados quânticos de mesma energia. Na aproximação de Hartree, portanto, existem vários níveis degenerados de energia associados a cada configuração. Muitas dessas degenerescências são removidas quando interações mais fracas, desprezadas pela aproximação de Hartree, são finalmente levadas em conta. Isto é o que ocorre, por exemplo, quando a interação spin-órbita é levada em conta nos átomos alcalinos, levantando algumas das degenerescências de seus níveis de energia.

As interações mais fracas às quais os elétrons oticamente ativos estão submetidos devem ser incluídas num tratamento dos estados excitados de baixa energia de átomos típicos. Podem ser consideradas como correções de efeitos ignorados na aproximação de Hartree. As duas correções mais importantes são:

1. *A interação coulombiana residual*, uma interação elétrica que compensa o fato de que o potencial resultante de Hartree $V(r)$ que age sobre cada elétron oticamente ativo descreve somente o efeito *médio* das interações coulombianas entre esse elétron e todos os demais elétrons oticamente ativos.

2. *A interação spin-órbita*, uma interação magnética que acopla o momento angular de spin de cada elétron oticamente ativo com seu próprio momento angular orbital.

Há também correções relativísticas, correções que levam em conta as interações entre o spin de um elétron oticamente ativo e o spin de outro devido às interações magnéticas entre os momentos magnéticos associados, etc. . . ; essas correções são no entanto muito pequenas e podem ser normalmente desprezadas.

Já estamos bem familiarizados com a interação spin-órbita do estudo que fizemos sobre as excitações óticas dos átomos monoeletrônicos e alcalinos. A interação coulombiana residual é, entretanto, um assunto novo (excetuando nossa breve discussão sobre o átomo de ^{2}He na seção 9-4), pois ela só é encontrada no estudo de excitações óticas de átomos contendo dois ou mais elétrons oticamente ativos. Em tais átomos as interações coulombianas experimentadas por um elétron oticamente ativo inclui as interações com os demais elétrons desse tipo da mesma subcamada. Como a distribuição de carga dos demais elétrons oticamente ativos não é esfericamente simétrica, a subcamada sendo somente parcialmente cheia, o potencial coulombiano correspondente não é esfericamente simétrico. O potencial resultante de Hartree $V(r)$ esfericamente simétrico não pode, então, descrever bem as interações coulombianas reais experimentadas por um elétron desse tipo mas unicamente a melhor média esfericamente simétrica de tais interações. Devemos também levar em conta a exigência de que uma autofunção que descreva corretamente os elétrons oticamente ativos seja anti-simétrica por uma troca de índices de dois quaisquer deles, pois tal imposição altera sua distribuição de carga.

Um tratamento quantitativo pode ser feito simplesmente somando às energias obtidas pela teoria de Hartree os valores esperados das energias de Coulomb residual e interação spin-órbita. Esse tratamento é análogo ao feito na seção 8-6 para os níveis de energia do átomo de ^{1}H, mas no caso atual devem ser utilizadas autofunções anti-simétricas. Como existem no máximo uns poucos elétrons oticamente ativos, essas autofunções anti-simétricas não são muito complicadas e podem ser manipuladas por um grande computador. É claro que não podemos apre-

sentar aqui o tratamento quantitativo. Em vez disso, faremos uma discussão qualitativa dos estados excitados de átomos típicos.

Lançamos as bases para uma discussão qualitativa de *um* aspecto da *interação coulombiana residual* na seção 9-4. O leitor recordará que a exigência de que a autofunção total que descreve dois elétrons seja anti-simétrica, por uma troca de suas coordenadas, introduz uma conexão entre a orientação relativa dos spins dos elétrons e suas coordenadas espaciais relativas (a força de troca). A distância média entre dois elétrons é maior nos estados tripletes, onde os spins são "paralelos" do que no estado singlete, quando esses são "antiparalelos". Conseqüentemente, a energia de repulsão coulombiana positiva que age entre os dois elétrons é menor nos estados tripletes, nos quais o spin total tem o valor constante $S' = \sqrt{1(1+1)}\hbar$, do que no estado do singlete, para o qual o spin total tem o valor constante $S' = 0$. Vimos um exemplo disso nas considerações que fizemos sobre os estados excitados de baixa energia do átomo de ^{2}He, no fim da seção 9-4. Nesse átomo, os momentos angulares de spin dos dois elétrons oticamente ativos se acoplam de forma a produzirem um momento angular total de valor constante $S' = \sqrt{1(1+1)}\hbar$ ou $S' = 0$, enquanto mantendo constantes os valores de seus momentos angulares de spin individuais. Devido à conexão entre a orientação de spin e coordenadas espaciais, e também ao que chamamos agora de interação coulombiana residual, a energia do átomo será mais baixa para o estado no qual S' for maior e os elétrons estiverem mais distantes um do outro. Encontra-se tanto através da análise dos espectros experimentais quanto no resultado do tratamento quantitativo teórico que essencialmente o mesmo efeito é importante em todos os átomos com dois ou mais elétrons oticamente ativos. Isto é, para tais átomos *a interação coulombiana residual produz uma tendência para os momentos angulares de spin dos elétrons oticamente ativos se acoplarem de tal forma que a intensidade do momento angular de spin total S' seja constante e a energia é em geral menor para o estado onde S' é maior.*

É fácil ver que uma *outra* característica da *interação coulombiana residual* é a de produzir uma tendência de acoplar os momentos angulares orbitais dos elétrons oticamente ativos de forma que o módulo do momento angular orbital total L' seja constante. Isso ocorre simplesmente porque na maioria dos estados quânticos as distribuições de carga dos elétrons não são esfericamente simétricas e então exercem torques entre si.

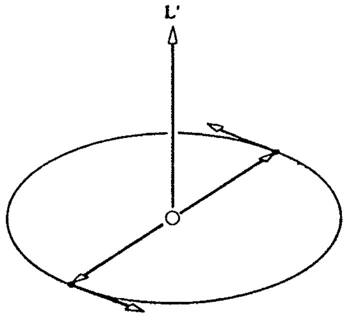


FIGURA 10-2. Dois elétrons oticamente ativos movendo-se ao longo da mesma órbita de Bohr tendem a permanecer em posições diametralmente opostas de maneira a minimizar sua repulsão coulombiana. Em conseqüência, seus momentos angulares orbitais tendem a acoplar-se de forma a produzir um momento angular orbital total máximo.

Como a orientação espacial da distribuição de carga de um elétron está relacionada com a orientação espacial de seu vetor momento angular orbital, aparecem torques atuando entre esses vetores momento angular. Os torques não tendem a mudar a intensidade dos vetores momento angular orbital individuais, mas tendem a fazê-los precessionar em torno do momento angular orbital total de forma que seu módulo L' permaneça constante.

Ocorre então a seguinte pergunta: quais dos possíveis valores de L' correspondem ao estado de menor energia? Existem tendências opostas, mas a idéia básica daquela que usualmente predomina pode ser entendida mesmo a partir da física clássica, considerando-se dois elétrons num átomo de Bohr, como aparece ilustrado na figura 10-2. Devido à repulsão coulombiana entre os elétrons, a disposição mais estável é aquela em que os elétrons se movem nas extremidades opostas de um diâmetro. Nesse estado de menor energia, os elétrons giram juntos, com os vetores momento angular orbital individuais paralelos e, portanto, com um valor máximo para o módulo L' do vetor momento angular orbital total. Essa conclusão é confirmada por uma análise dos espectros produzidos por átomos com vários elétrons oticamente ativos. Isto é, para tais átomos a *interação coulombiana residual produz uma tendência de acoplar os momentos angulares orbitais dos elétrons oticamente ativos de modo que o módulo do momento angular orbital total L' seja constante e a energia é, em geral, menor para o estado no qual L' é maior.*

Contrastando com as tendências produzidas pela interação coulombiana residual, a *interação spin-órbita produz uma tendência do momento angular de spin de cada elétron oticamente ativo se acoplar com seu próprio momento angular orbital de forma que os módulos desses vetores permaneçam constantes enquanto eles precessionam em torno de seu vetor momento angular total resultante que tem módulo constante J.* Já nos familiarizamos com essa tendência em átomos monoatômicos e alcalinos. Sabemos ser ela devida a torques que aparecem da interação do momento de dipolo magnético ligado ao momento angular de spin e o campo magnético associado ao momento angular orbital. Sabemos também que a *energia é menor para o estado no qual J é menor* (para uma subcamada menos do que meio cheia).

A interação coulombiana residual e as interações spin-órbita tendem a produzir efeitos opostos. Para a maioria dos átomos com valores pequenos ou intermediários de Z, entretanto, os efeitos da interação coulombiana residual são muito maiores do que os efeitos da interação spin-órbita. *Exceto para os átomos com Z grande, a interação coulombiana residual é tratada em primeiro lugar*, por ser a mais importante, e a interação spin-órbita temporariamente ignorada. Os momentos angulares de spin individuais $\mathbf{S}_i$ dos elétrons oticamente ativos são então acoplados para constituir um *momento angular de spin total* $\mathbf{S}'$, onde

$$\mathbf{S}' = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \cdots + \mathbf{S}_i + \cdots \tag{10-6}$$

com o módulo de $\mathbf{S}'$ sendo constante e satisfazendo a condição de quantização

$$S' = \sqrt{s'(s'+1)}\hbar \tag{10-7}$$

Analogamente, os momentos angulares orbitais individuais $\mathbf{L}_i$ dos elétrons oticamente ativos são acoplados formando um *momento angular orbital total* $\mathbf{L}'$, onde

$$\mathbf{L}' = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 + \cdots + \mathbf{L}_i + \cdots \tag{10-8}$$

com o módulo de $\mathbf{L}'$ sendo constante e satisfazendo a condição de quantização

$$L' = \sqrt{l'(l'+1)}\hbar \tag{10-9}$$

Esses vetores se acoplam de forma que seus módulos S_i e L_i também permanecem costantes. De-

vido à interação coulombiana residual, a energia do átomo depende de S' e L', e, portanto, os estados quânticos de mesma configuração, mas associados aos diferentes valores de S' e L', não têm mais a mesma energia. O estado com o maior valor possível de S' e L' tem em geral a menor energia.

Uma vez considerada a interação coulombiana residual dominante, podemos incluir a interação spin-órbita mais fraca. Isto é feito considerando-se a interação spin-órbita entre os vetores momento angular S' e L'. A interação acopla esses dois vetores de forma que a o módulo J' do *momento angular total*

$$\mathbf{J}' = \mathbf{L}' + \mathbf{S}' \tag{10-10}$$

é constante, e S' e L' permanecem também constantes. J' também é quantizado segundo a condição usual

$$J' = \sqrt{j'(j'+1)}\hbar \tag{10-11}$$

Em conseqüência, a energia do átomo depende também de J'. O estado com o menor valor possível de J' tem a menor energia. O processo descrito nos dois últimos parágrafos é freqüentemente denominado *acoplamento LS*. Algumas vezes, porém, é chamado de *acoplamento Russell-Saunders*, em homenagem aos dois astrônomos que o usaram pela primeira vez no estudo dos espectros atômicos emitidos pelas estrelas. O tratamento é válido, exceto para átomos com valores grandes de Z.

O leitor deve ser alertado para o fato de que o nome mais freqüente é uma fonte de confusão, pois ele parece implicar que o acoplamento entre os vetores L e S é o mais importante. Na verdade ocorre o oposto. No acoplamento LS, o acoplamento dos vetores L individuais para formar o vetor L total, e também o acoplamento dos vetores individuais S para formar o vetor S total, são os mais importantes porque têm o maior efeito sobre a energia. O acoplamento do vetor L total com o vetor S total é menos importante por ter menor efeito sobre a energia total.

Se Z for grande, a interação spin-órbita é muito forte para ser desprezada (veja tabela 10-1), mesmo temporariamente. Isso complica a situação porque ambas as interações, coulombiana residual e spin-órbita, devem ser tratadas simultaneamente. Para os átomos de Z muito grande, a interação spin-órbita começa a dominar a interação coulombiana residual e o tratamento se simplifica porque se torna novamente possível um processo seqüencial. Esse método, denominado *acoplamento JJ*, trata primeiramente o acoplamento relativamente forte entre os momentos angulares de spin e orbital de cada elétron oticamente ativo do átomo com grande valor de Z, para formar seu momento angular total e, em seguida, leva em conta o acoplamento fraco desses momentos angulares para formar o momento angular total de todos os elétrons. Como a maioria dos átomos são bons, ou pelo menos regulares, exemplos de acoplamento LS, consideraremos somente esse processo neste capítulo. No Capítulo 15, utilizaremos o acoplamento JJ em conexão com o comportamento de prótons e nêutrons nos núcleos, pois, em todos os núcleos, essas partículas movem-se sob a influência de uma interação spin-órbita extremamente forte.

10-4 ACOPLAMENTO *LS*

A figura 10-3 ilustra o modo pelo qual se combinam os diferentes vetores momento angular, no acoplamento LS, no estado que é geralmente o de *menor energia* para dois elétrons oticamente ativos com números quânticos $l_1 = 1$, $s_1 = 1/2$ e $l_2 = 2$, $s_2 = 1/2$. Os momentos angulares de spin $\mathbf{S}_1$ e $\mathbf{S}_2$ precessionam em torno de sua soma $\mathbf{S}'$, $\mathbf{S}'$ tendo sua intensidade máxima possível (correspondente a $s' = 1$). A precessão é rápida porque seu acoplamento é relativamente forte. Os momentos angulares orbitais $\mathbf{L}_1$ e $\mathbf{L}_2$ precessionam também rapidamente em torno de sua soma $\mathbf{L}'$, porque seu acoplamento também é relativamente forte e $\mathbf{L}'$ tem também intensidade máxima possível (correspondente a $l' = 3$). Soma-se a isso uma lenta precessão de $\mathbf{S}'$ e $\mathbf{L}'$ em torno de sua soma $\mathbf{J}'$, $\mathbf{J}'$ tendo a menor intensidade possível (correspondente a $j' = 2$). Essa precessão é lenta porque o acoplamento entre $\mathbf{S}'$ e $\mathbf{L}'$ é relativamente fraco. Finalmente, $\mathbf{J}'$ precessiona ao acaso em torno do eixo dos z, para satisfazer o princípio de incerteza associado ao momento angular, sendo sua componente J'_z ao longo desse eixo uma constante dada pela condição de quantização

$$J'_z = m'_j\hbar \tag{10-12}$$

onde

$$m'_j = -j', -j'+1, \ldots, +j'-1, +j \tag{10-13}$$

A figura 10-3 foi desenhada para o caso $m'_j = j'$. A quantização do módulo J' do momento angular total, e de sua componente z, J'_z, é um requisito necessário pela inexistência de torques externos que atuem sobre o átomo, isto é, trata-se de uma conseqüência da lei de conservação do momento angular em mecânica quântica.

A figura 10-3 mostra somente um dos estados quânticos que pode ser formado no acoplamento LS de dois elétrons oticamente ativos com números quânticos $l_1 = 1$, $s_1 = 1/2$ e $l_2 = 2$, $s_2 = 1/2$. Na verdade, existem doze diferentes conjuntos de estados, com diferentes números quânticos s', l' e j' que podem ser formados por esses dois elétrons. E cada um desses doze conjuntos contém estados com $2j' + 1$ diferentes valores possíveis de m'_j. A regra que especifica os diferentes valores possíveis de m'_j é expressa por (10-13). As regras que fornecem os valores possíveis de s', l' e j' são convenientemente expressas pelos diagramas de adição vetorial, empregando-se vetores cujos comprimentos são proporcionais aos números quânticos – como fizemos na seção 8-5. Para os dois elétrons em questão, esses diagramas são os apresentados na figura 10-4.

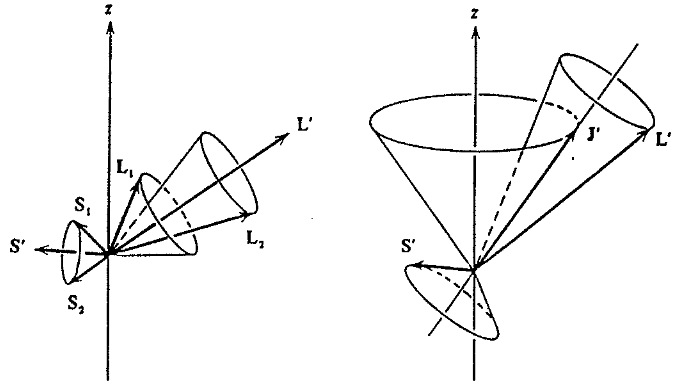


FIGURA 10-3. O acoplamento de diferentes vetores momento angular num estado de acoplamento típico LS de energia mínima. *Esquerda*: Os momentos angulares orbitais L_1 e L_2 dos dois elétrons precessionam rapidamente em torno de sua soma vetorial L'. Analogamente, seus spins $\mathbf{S}_1$ e $\mathbf{S}_2$ precessionam rapidamente em torno de sua soma S'. *Direita*: O momento angular orbital total L' e o momento angular de spin total $\mathbf{S}'$ precessionam lentamente em torno de sua soma $\mathbf{J}'$, momento angular total. Finalmente, $\mathbf{J}'$ precessiona ao acaso em torno do eixo dos z.

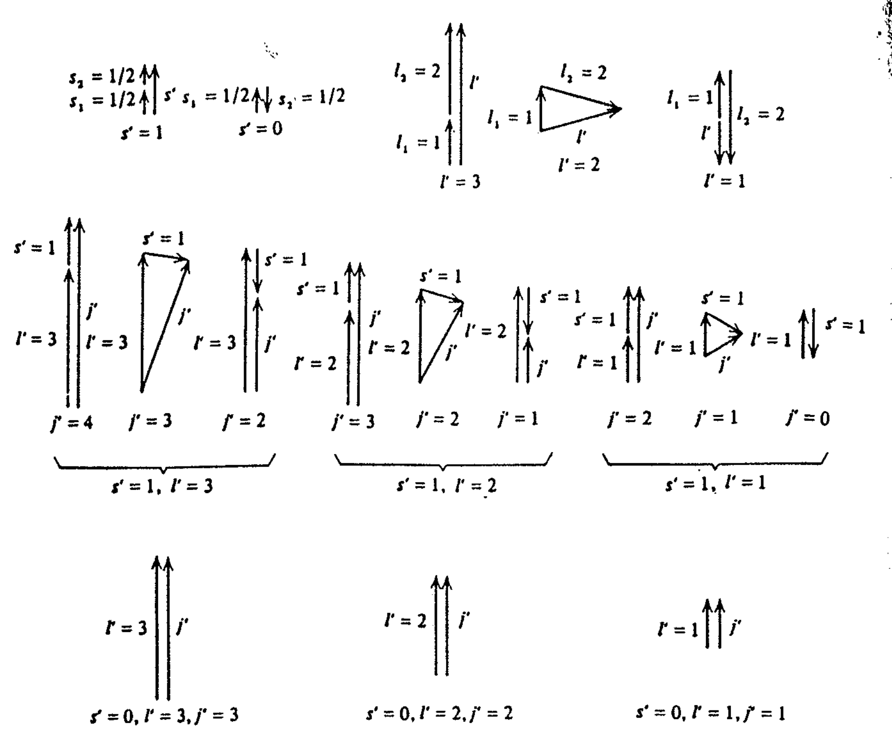


FIGURA 10-4. Diagramas de adição vetorial para os números quânticos $l_1 = 1, s_1 = 1/2; l_2 = 2, s_2 = 1/2$.

O leitor poderá verificar que os valores possíveis de s', l' e j' que surgiram nos diagramas vetoriais são os mesmos dados pelas equações

$$\begin{aligned} s' &= |s_1 - s_2|,\ |s_1 - s_2| + 1, \ldots, s_1 + s_2 \\ l' &= |l_1 - l_2|,\ |l_1 - l_2| + 1, \ldots, l_1 + l_2 \\ j' &= |s' - l'|,\ |s' - l'| + 1, \ldots, s' + l'. \end{aligned} \tag{10-14}$$

Como $s_1 = s_2 = 1/2$, a primeira equação fornece

$$s' = 0, 1$$

Isto é o mesmo que (9-21). As duas outras equações podem ser deduzidas com o mesmo tipo de argumentação baseada em desigualdades vetoriais usadas na dedução de (8-33). É claro que a generalização dos diagramas de vetores pode ser utilizada para determinar os números quânticos possíveis para os casos de mais de dois elétrons oticamente ativos.

EXEMPLO 10-2

Determine os valores possíveis de s', l' e j' para uma configuração com três elétrons oticamente ativos e de números quânticos $l_1 = 1, l_2 = 2$ e $l_3 = 4$.

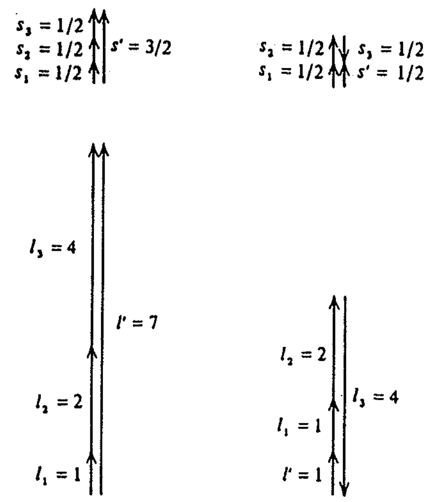


FIGURA 10-5. Diagramas de adição vetorial para os valores máximos e mínimos de s' numa configuração de três elétrons oticamente ativos com $l_1 = 1, l_2 = 2$ e $l_3 = 4$.

Com a ajuda das construções gráficas da figura 10-5, concluímos que o menor valor de s' é 1/2 e o valor máximo é 3/2. Os valores possíveis são portanto $s' = 1/2, 3/2$. As construções mostram também que o menor valor de l' é 1 e o maior 7. Os valores possíveis serão então $l' = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ e 7. E os valores possíveis de j' serão $j' = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2, 15/2$ e $17/2$. Os $2j' + 1$ valores possíveis de m_j' para cada valor de j' não estão indicados nas figuras 10-5 e 10-4. Na ausência de campos externos, a energia do átomo não depende de m_j'. ▲

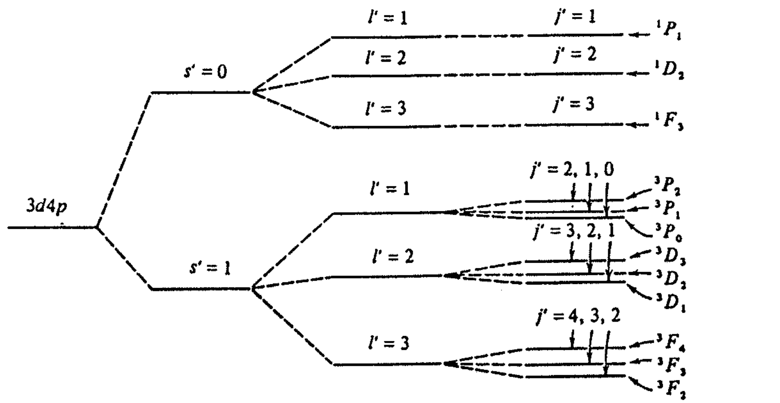


FIGURA 10-6. Desdobramento dos níveis de energia numa configuração de acoplamento *LS* típico.

A figura 10-6 ilustra o desdobramento de um nível degenerado de uma configuração particular de um átomo com dois elétrons oticamente ativos, devido às interações coulombiana residual e spin-órbita. A configuração é a $3d^1 4p^1$, ou em forma abreviada $3d4p$, que envolve os mesmos números quânticos considerados nas figuras 10-3 e 10-4: $l_1 = 1, s_1 = 1/2; l_2 = 2,$

$s_2 = 1/2$. Na figura aparece também a notação empregada pelos espectroscopistas para indicar os números quânticos dos níveis. Por exemplo, o nível de energia mais baixo é identificado pelo símbolo $3d4p\ ^3F_2$. A primeira parte do símbolo dá a configuração. A segunda parte dá os valores de s', l' e j'. A letra especifica o valor de l' de acordo com o esquema da tabela 9-3 (exceto pelo uso convencional de maiúscula). Isto é, F significa $l' = 3$. O índice inferior dá o valor de j'. Isto é, $j' = 2$. O índice inferior dá o valor de $2s' + 1$ (se $s' \leqslant l'$ este será o número de componentes em que estão desdobrados os níveis devido à interação spin-órbita). Isto é, $2s' + 1 = 3$, e logo $s' = 1$. A segunda parte do símbolo é lida como "triplete $F2$"..

Não podemos apresentar equações a partir das quais se possam calcular as energias de todos os níveis da figura 10-6, mas podemos escrever uma equação que dá a dependência com j' da energia de interação spin-órbita. Essa dependência separa os níveis de $s' = 1$ e um dado l' em níveis tripletes. Consideremos novamente (8-35) para a energia de interação spin-órbita, escrito na forma

$$\overline{\Delta E} = K[j'(j' + 1) - l'(l' + 1) - s'(s' + 1)] \tag{10-15}$$

Esta equação prevê o valor esperado da energia de interação dos vetores momento angular total de spin e orbital $\mathbf{S}'$ e $\mathbf{L}'$, desde que seja válido o acoplamento LS de modo que esses vetores tenham sentido. A grandeza K não é simplesmente proporcional a um termo do tipo $\overline{(1/r)dV(r)/dr}$, como seria de se esperar das aplicações anteriores de (8-35), porque o potencial é mais complexo no caso atual. Contudo K tem o mesmo valor para todos os níveis de energia do que se chama um *multiplete*, isto é, para todos os níveis de energia de uma configuração com valores comuns de s' e l'. Podemos, portanto, calcular de (10-15) a separação em energia entre os níveis adjacentes de um multiplete. Se o número quântico associado ao nível de menor energia for j', o número quântico associado ao nível de energia mais alta será $j' + 1$ e a separação $\mathcal{E}$ em energia dos dois níveis será

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= K[(j' + 1)(j' + 2) - l'(l' + 1) - s'(s' + 1)]\\ &\quad - K[j'(j' + 1) - l'(l' + 1) - s'(s' + 1)]\\ &= K[(j' + 1)(j' + 2) - j'(j' + 1)]\end{aligned}$$

O que dá o resultado simples

$$\mathcal{E} = 2K(j' + 1) \tag{10-16}$$

Vemos assim que *a diferença de energia $\mathcal{E}$ de dois níveis adjacentes de um multiplete é proporcional ao número quântico associado ao momento angular total do nível de energia mais alta.* Esta previsão de (10-16) é conhecida como *regra do intervalo de Landé*. Ela é freqüentemente utilizada em física atômica, como veremos nos exemplos 10-3 e 10-4. Essencialmente a mesma regra é utilizada em física nuclear e molecular.

EXEMPLO 10-3

Na configuração $3d3d$ do átomo de ^{20}Ca há um multiplete (um triplete no caso) de níveis: $^3P_0$, $^3P_1$ e $^3P_2$. Observa-se que o nível de energia mais baixa é o $^3P_0$, seguido pelo $^3P_1$ e o de maior energia é o $^3P_2$. A diferença de energia $\mathcal{E}$ medida, entre os níveis $^3P_1$ e $^3P_0$, é de $16{,}7 \times 10^{-4}$ eV, e, entre os níveis $^3P_2$ e $^3P_1$, é de $33{,}3 \times 10^{-4}$ eV. Compare esses valores de $\mathcal{E}$ com as previsões da regra do intervalo de Landé, (10-16).

A teoria não prevê um valor preciso para K em (10-16), mas prevê que esse valor será o mesmo para todos os níveis do multiplete. Podemos então obter com precisão uma previsão para a razão dos dois valores de $\mathcal{E}$. Para o nível de energia menor $j' = 0$; para o seguinte $j' = 1$; para o de maior energia $j' = 2$. A regra do intervalo de Landé prevê então

$$\frac{\mathcal{E}(^3P_2, {}^3P_1)}{\mathcal{E}(^3P_1, {}^3P_0)} = \frac{2K(j' + 1)_{j'=1}}{2K(j' + 1)_{j'=0}} = \frac{2}{1}$$

A razão entre os valores medidos de $\mathcal{E}$ é

$$\frac{\mathcal{E}(^3P_2, {}^3P_1)}{\mathcal{E}(^3P_1, {}^3P_0)} = \frac{33{,}3 \times 10^{-4}\ \text{eV}}{16{,}7 \times 10^{-4}\ \text{eV}} = 1{,}99$$

TABELA 10-2. Desdobramentos de Estrutura Fina do Átomo de Cálcio

					Razão	
Configuração	Níveis	Separação	Níveis	Separação	Exp.	Téor.
$3d3d$	$^3P_1, {}^3P_0$	$16{,}7 \times 10^{-4}$ eV	$^3P_2, {}^3P_1$	$33{,}3 \times 10^{-4}$ eV	1,99	2/1
$4s4p$	$^3P_1, {}^3P_0$	$64{,}9 \times 10^{-4}$ eV	$^3P_2, {}^3P_1$	$131{,}2 \times 10^{-4}$ eV	2,02	2/1
$4s3d$	$^3D_2, {}^3D_1$	$16{,}9 \times 10^{-4}$ eV	$^3D_3, {}^3D_2$	$26{,}9 \times 10^{-4}$ eV	1,59	3/2
$3d4p$	$^3D_2, {}^3D_1$	$33{,}1 \times 10^{-4}$ eV	$^3D_3, {}^3D_2$	$49{,}6 \times 10^{-4}$ eV	1,50	3/2

Este acordo excelente entre os valores medidos experimentalmente e previsto teoricamente para a razão entre os $\mathcal{E}$ fornece uma boa evidência para a existência do acoplamento LS no átomo de ^{20}Ca. Em outras palavras, a regra do intervalo de Landé pode ser usada como um teste da presença de acoplamento LS. ▲

A primeira linha da tabela 10-2 resume a aplicação com êxito da regra do intervalo de Landé como teste da presença do acoplamento LS, efetuada no exemplo 10-3 para um triplete em uma das configurações do átomo de ^{20}Ca. As demais linhas mostram os resultados obtidos, com êxito idêntico, na aplicação desse teste para tripletes em outras configurações do mesmo átomo. Temos assim uma evidência convincente da presença do acoplamento LS no átomo de ^{20}Ca. Quando esse teste é aplicado a multipletes em várias configurações diferentes de outros átomos, com mais de um elétron oticamente ativo, observa-se que o acoplamento LS é válido em todos esses átomos desde que Z tenha um valor pequeno ou intermediário.

EXEMPLO 10-4

Medidas feitas nos espectros emitidos por um certo átomo de Z intermediário mostram que a separação entre níveis adjacentes de energia crescente, num multiplete particular, estão aproximadamente na razão 3 para 5. Use a regra do intervalo de Landé para associar os números quânticos s', l' e j' a esses níveis. Este exemplo dá uma idéia do processo usado pelos espectroscopistas experimentais na análise de suas experiências.

A informação experimental está indicada no diagrama de nível de energia da figura 10-7. Se a separação entre o par de níveis de energia mais baixa é $\mathcal{E}$, a separação entre o par de energia mais elevada será aproximadamente $(5/3)\mathcal{E}$. Embora não se conheça inicialmente os valores de j' para os níveis, sabe-se que os valores possíveis diferem de uma unidade e que o nível de mais baixa energia corresponde ao menor j'. Se o valor desse número quântico for j' para o nível mais baixo, então ele terá valores $j' + 1$ e $j' + 2$ para os níveis de energia sucessivamente mais alta.

Mas a regra do intervalo de Landé diz que a separação entre níveis adjacentes é proporcional ao valor de j' do nível superior. Então a separação entre os níveis do par mais baixo será

$$\mathcal{E} = 2K(j' + 1)$$

e a separação entre os níveis do par mais elevado será

$$(5/3)\mathcal{E} = 2K(j' + 2)$$

Dividindo a primeira equação pela segunda, para eliminar a incógnita K, obtém-se

$$\frac{3\mathcal{E}}{5\mathcal{E}} = \frac{2K(j' + 1)}{2K(j' + 2)}$$

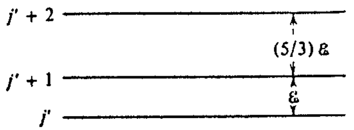


FIGURA 10-7. Ilustração da identificação de números quânticos em um multiplete, a partir das separações observadas.

dando

$$5j' + 5 = 3j' + 6$$

ou

$$2j' = 1$$

e

$$j' = 1/2$$

Os valores de j' desses níveis serão portanto, em ordem crescente de energia, $j' = 1/2$, $3/2$ e $5/2$.

Para determinar os valores de s' e l' do multiplete usaremos a terceira das equações (10-14)

$$j' = |s' - l'|, |s' - l'| + 1, \ldots, s' + l'$$

Como o valor mínimo de j' é $1/2$ e o valor máximo é $5/2$, teremos

$$|s' - l'| = 1/2$$

e

$$s' + l' = 5/2$$

Para tratar a equação com valor absoluto, consideraremos dois casos. No primeiro $s' > l'$ e as duas equações serão

$$s' - l' = 1/2$$

e

$$s' + l' = 5/2$$

Somando obtemos

$$2s' = 6/2 \qquad \text{ou} \qquad s' = 3/2$$

E subtraindo

$$2l' = 4/2 \qquad \text{ou} \qquad l' = 1$$

No segundo caso $s' < l'$ e as equações a resolver são

$$-(s' - l') = 1/2$$

e

$$s' + l' = 5/2$$

Somando

$$2l' = 6/2 \qquad \text{ou} \qquad l' = 3/2$$

Mas este último resultado não é válido pois o número quântico l' associado ao momento angular orbital total não pode ter um valor semi-inteiro. O primeiro caso é portanto o correto e concluímos que $s' = 3/2$ e $l' = 1$.

O espectroscopista desenvolve esse tipo de cálculo com todos os multipletes de uma dada configuração, sendo os níveis agrupados em configurações pela semelhança de suas energias. Tendo obtido os valores de l' dos multipletes da configuração, os números quânticos l da configuração são identificados usando a segunda das equações (10-14) (ou usando uma extensão óbvia da equação se ele sabe que existem mais do que dois elétrons oticamente ativos porque alguns dos valores de s' são maiores do que 1). A identificação dos números quânticos n associados aos diferentes números quânticos l não é difícil, se os números quânticos n da configuração do estado fundamental são conhecidos, usando o fato de que a energia das subcamadas com valores comuns de l cresce monotonicamente com valores crescentes de n. A identificação dos números quânticos n da configuração do estado fundamental dos átomos baseia-se no mesmo fato. ▲

10-5 NÍVEIS DE ENERGIA DO ÁTOMO DE CARBONO

Ainda como um exemplo do acoplamento LS, consideramos nesta seção o diagrama de níveis de energia do átomo de ^{6}C, que aparece na figura 10-8. O estado fundamental desse átomo tem a configuração $1s^2 2s^2 2p^2$, de modo que existem dois elétrons p que são oticamente ativos. A escolha do zero de energia do diagrama é tal que o valor da energia total do átomo em seu estado fundamental é igual à energia necessária para ionizar uma vez o átomo. Em conseqüência o diagrama é comparável diretamente aos diagramas semelhantes feitos para os átomos alcalinos e o ^{1}H, onde o zero de energia foi definido da mesma forma. Os níveis de energia estão indiciados pela configuração dos dois elétrons oticamente ativos e pelos símbolos espectroscópicos que especificam s', l' e j'.

Considere primeiro a energia *média* dos níveis das diferentes configurações. Na configuração de menor energia, $2p^2$, ambos os elétrons permanecem na mesma subcamada ocupada por eles no estado fundamental do átomo. Em outras configurações, um dos elétrons permanece nessa subcamada e o outro ocupa uma subcamada de energia superior. Observe que as energias médias das configurações dependem dos números quânticos n e l do elétron da subcamada de energia mais alta essencialmente da mesma forma que se esse elétron fosse o único elétron oticamente ativo de um átomo alcalino.

Na configuração $2p^2$, uma das de menor energia média, os estados $^3P_{0,1,2}$ têm energia menor do que os estados $^1S_0$ e $^1D_2$ porque estão associados a um maior valor de s' e os estados $^1D_2$ têm energia menor do que o estado $^1S_0$ porque correspondem a um maior valor de l'. Observe que a dependência em s' é mais intensa do que a dependência em l'. Encontra-se quase sempre que a energia associada com o acoplamento da interação coulombiana residual do momento angular de spin é ligeiramente maior do que a energia associada com o acoplamento da interação coulombiana residual do momento angular orbital. Dos três níveis de energia quase superpostos correspondentes aos estados $^3P_{0,1,2}$ e que estariam resolvidos num diagrama de

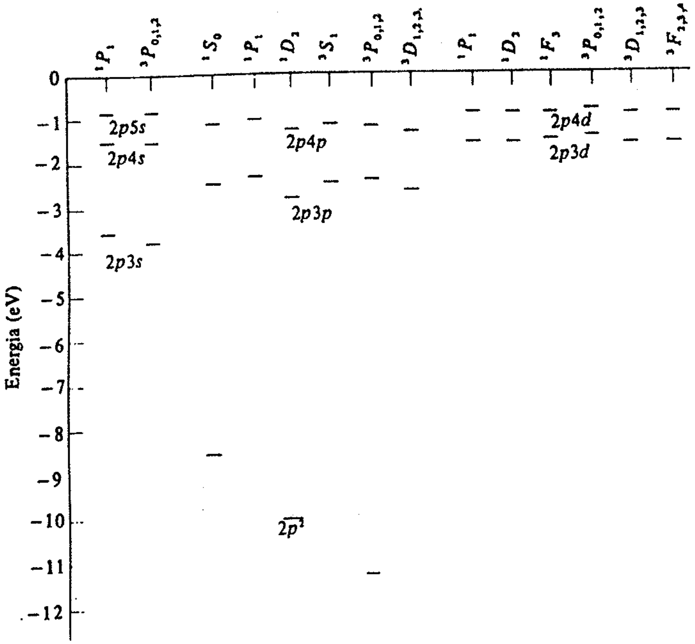


FIGURA 10-8. Alguns níveis de energia do átomo de carbono.

escala maior, o nível correspondente ao estado $^3P_0$ é o de menor energia porque corresponde ao menor valor de j'. O estado fundamental do átomo é então o estado $2p^2\ ^3P_0$. Isto é, no estado fundamental do carbono existem dois elétrons na terceira subcamada parcialmente cheia (a subcamada $2p$), que estão acoplados de forma a ter uma unidade de momento angular de spin total, uma unidade de momento angular orbital total e momento angular total nulo. O estudo dos estados excitados de baixa energia dos átomos leva a uma descrição extremamente completa de seus estados fundamentais!

Na configuração $2p3s$ do ^{6}C o nível correspondente ao valor máximo de s' é o de menor energia, exatamente como na configuração $2p^2$. Observam-se desvios dessa regra e da regra segundo a qual o valor máximo de l' dá o nível de menor energia, em configurações de maior energia média, mas no ^{6}C não há exceções à regra de que o valor mínimo de j' dá a energia mínima.

Não aparecem na figura 10-8 alguns níveis de energia da configuração $2s2p^3$ que não são excitados normalmente. Também não aparecem as separações dos níveis de energia devidas à interação spin-órbita pois são muito pequenas para serem vistas na escala do diagrama.

Embora não apareçam no ^{6}C, em muitos átomos há uma *separação hiperfina* dos níveis de energia. Ela é menor do que a separação produzida pela interação spin-órbita por um fator da ordem de 3 ordens de grandeza. A separação hiperfina é devida a um ou ambos dos seguintes efeitos: (1) interação entre um *momento de dipolo magnético intrínseco do núcleo* e um campo magnético produzido pelos elétrons atômicos, e/ou (2) interação entre uma *distribuição de carga nuclear não esfericamente simétrica* e um campo elétrico não esfericamente simétrico produzido pelos elétrons atômicos. Esses fenômenos são de interesse sobretudo por fornecerem informações extremamente úteis sobre o núcleo e serão discutidos no Capítulo 15.

Observe no diagrama de níveis de energia do ^{6}C da figura 10-8 a ausência de níveis para os estados $^1P_1$ e $^3S_1$ na configuração $2p^2$. Isto é uma conseqüência do ***princípio de exclusão***. Em todas as demais configurações do diagrama, o princípio de exclusão é satisfeito automaticamente pelo fato de que os números quânticos n dos elétrons oticamente ativos são diferentes. Mas na configuração $2p^2$ ambos os números quânticos n e l são idênticos, de modo que o princípio de exclusão impõe restrições sobre os valores possíveis dos demais números quânticos. Na aproximação de Hartree, esses são os conjuntos de números quânticos m_l e m_s, um conjunto para cada um dos elétrons oticamente ativos *independentes* tendo valores comuns para os números quânticos n e l. Nessa aproximação a restrição do princípio de exclusão é de que dois elétrons não podem ter o mesmo conjunto de valores para os quatro números quânticos. No acoplamento LS onde os m_l e m_s não são úteis, usando-se em seu lugar os números quânticos l', s', j', m_j' para especificar o modo como interagem os elétrons oticamente ativos, as restrições impostas pelo princípio de exclusão são mais complexas. Os argumentos usados para explicitar as restrições do *princípio de exclusão para o acoplamento LS*, no caso geral, são muito complicados e, mesmo no caso de situações particulares mais simples, eles também são algo difíceis. (Os leitores interessados encontrarão uma amostra de tais argumentos, e suas conclusões, no Apêndice K.) Mencionaremos aqui somente duas das conclusões obtidas com tais raciocínios. A primeira é que a ausência dos estados $^1P_1$ e $^3S_1$ numa configuração $2p^2$, e a de outros estados em outras configurações onde os elétrons têm os mesmos números quânticos n e l, pode ser explicada pelo princípio de exclusão. A outra conclusão é a de que quando existem tantos elétrons com mesmos números quânticos n e l quanto são permitidos pelo princípio de exclusão, o único estado que ocorre é o $^1S_0$. Essa restrição pode ser expressa dizendo-se que, *quando uma subcamada está completamente cheia, o único estado permitido é aquele para o qual o momento angular de spin total, o momento angular orbital total e o momento angular total são todos nulos.* Uma conseqüência da inexistência de momentos angulares totais numa subcamada totalmente cheia é que não existe nenhum momento de dipolo magnético resultante. Conseqüentemente, somente os poucos elétrons que não se encontram em camadas cheias de um átomo estão envolvidos em interações com campos magnéticos externos — uma importante simplificação.

Esta restrição particular do princípio de exclusão aplicado ao acoplamento LS é, exatamente, o que seria de se esperar do princípio de exclusão aplicado à aproximação de Hartree. Para entendê-lo, suponha que, numa subcamada totalmente cheia, os elétrons não interajam entre si. O comportamento de cada um deles pode ser então descrito pelos números quânticos m_l e m_s. Como a subcamada está completa, encontrar-se-ão elétrons com todas as combinações possíveis de m_l e m_s, mas como todos os elétrons têm o mesmo n e mesmo l, cada combinação de m_l e m_s ocorrerá uma única vez. A conseqüência disso é que, para cada elétron tendo uma certa componente z positiva do momento angular orbital (porque ele tem um certo valor positivo de m_l), haverá um elétron tendo uma componente z negativa correspondente (porque ele tem o valor negativo de m_l correspondente). O momento angular orbital total dos elétrons numa subcamada cheia será portanto nulo. O mesmo ocorrerá para seu momento angular de spin total. E, conseqüentemente, seu momento angular total será também zero.

As linhas do espectro ótico do átomo de ^{6}C, ou de qualquer outro átomo de acoplamento LS, podem ser construídas a partir de seu diagrama de níveis de energia calculando-se a energia e freqüência dos fótons emitidos em todas as transições possíveis que não violam as seguintes *regras de seleção do acomplamento LS*:

1. Só podem ocorrer transições entre configurações que diferem nos números quânticos n

e l de um *único* elétron. Isto significa que dois ou mais elétrons não podem fazer simultaneamente transições entre subcamadas.

2. Só podem ocorrer transições entre configurações para as quais a variação do número quântico l para esse elétron satisfaz a mesma restrição que se aplica a átomos monoeletrônicos (8-37)

$$\Delta l = \pm 1$$

3. Só podem ocorrer transições entre estados destas configurações para os quais as mudanças dos números quânticos s', l' e j' satisfazem às restrições

$$\begin{aligned} \Delta s' &= 0 \\ \Delta l' &= 0, \pm 1 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (10\text{-}17) \\ \Delta j' &= 0, \pm 1 \qquad \text{(mas não de } j' = 0 \text{ para } j' = 0) \end{aligned}$$

A primeira das equações (10-17) proíbe transições entre estados singletes ($s' = 0$) e tripletes ($s' = 1$). Observam-se no entanto transições entre estados $2p^2\ ^1D_2$ e estados $2p^2\ ^3P_{0,1,2}$ do ^{6}C. A razão disso é que todas as excitações desse átomo para estados singletes produzem eventualmente a população de seus estados $2p^2\ ^1D_2$, pois a figura 10-8 mostra serem eles os estados singletes de menor energia. Quando eles se encontram altamente populados, o número total de transições por segundo para os estados $2p^2\ ^3P_{0,1,2}$ torna-se apreciável, embora seja muito pequena a probabilidade de que um único átomo faça uma tal transição, pois ela viola a regra de seleção $\Delta s' = 0$. Fisicamente, essa regra diz que se o acoplamento do spin do elétron muda numa transição atômica, o átomo não poderá emitir radiação do tipo produzido por momentos de dipolo elétrico oscilantes. Se o acoplamento do spin muda, é emitida radiação, mas a uma taxa muito pequena. A radiação produzida por momentos de *dipolo magnético* oscilantes, associada com a variação do acoplamento do spin, é emitida com pouca eficiência. As duas últimas regras de seleção (10-17) são análogas a (8-37) e (8-38).

10-6 O EFEITO ZEEMAN

Em 1896 foi observado por Zeeman que, quando um átomo é submetido a um campo magnético externo e então excitado, as linhas espectrais emitidas no processo de desexcitação se separam em várias componentes. A figura 10-9 ilustra exemplos do *efeito Zeeman*. Para campos menores do que vários décimos de 1 tesla, a separação é proporcional à intensidade do campo. A separação Zeeman em tais campos é menor do que a separação de estrutura fina, que, por sua vez, é proporcional à intensidade do campo interno do átomo – bem mais intenso. O efeito Zeeman indica claramente que os níveis de energia do átomo se separam em várias componentes na presença de um campo magnético externo. Em alguns casos especiais, ditos de efeito Zeeman "normal", essas subdivisões dos níveis de energia podem ser explicadas por uma teoria clássica desenvolvida por Lorentz. Mas nos casos mais gerais, denominados de efeito Zeeman "anômalo", não foi possível dar nem mesmo uma explicação qualitativa antes do desenvolvimento da mecânica quântica e da introdução do spin do elétron.

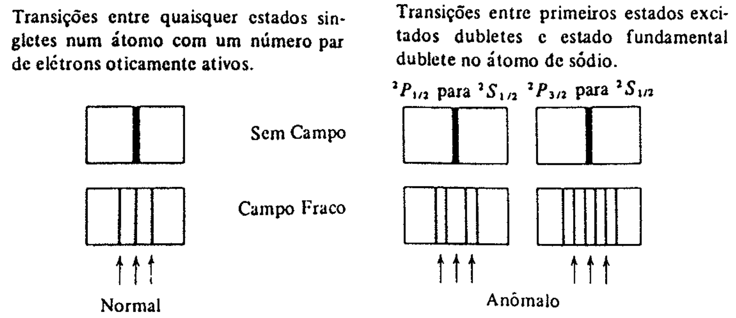


FIGURA 10-9. Representações de chapas fotográficas mostrando as subdivisões de diferentes linhas espectrais no efeito Zeeman normal e anômalo. As flechas mostram as subdivisões previstas por uma teoria clássica de Lorentz.

As subdivisões dos níveis de energia, tanto do efeito Zeeman normal quanto do anômalo, são fáceis de serem explicadas em termos da teoria moderna. Exceto no caso de se encontrar num estado $^1S_0$, um átomo terá um *momento de dipolo magnético total* $\boldsymbol{\mu}$ devido aos momentos de dipolo magnético orbital e de spin, $\boldsymbol{\mu}_l$ e $\boldsymbol{\mu}_s$, de seus elétrons oticamente ativos. (Os demais elétrons estão em subcamdas totalmente cheias que não possuem momento de dipolo magnético resultante.) Quando esse momento de dipolo magnético do átomo está submetido a um campo magnético externo **B**, ele terá a energia potencial de orientação usual

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \qquad (10\text{-}18)$$

Cada um dos níveis de energia atômicos se subdividirá em várias componentes discretas correspondentes aos diferentes valores de ΔE associados a diferentes orientações *quantificadas* de $\boldsymbol{\mu}$ em relação à direção de **B**. Em outras palavras, pelo fato do átomo ter um momento de dipolo magnético, sua energia dependerá de qual das diferentes orientações possíveis – que pode assumir no campo externo – ele se encontra.

Para entender qualitativamente o que está por trás da distinção entre efeito Zeeman normal e anômalo, calcularemos $\boldsymbol{\mu}$ usando (8-9) e (8-19) para obter $\boldsymbol{\mu}_l$ e $\boldsymbol{\mu}_s$ para cada elétron oticamente ativo em termos de seus momentos angulares orbital e de spin e então somamos sobre todos os elétrons. Isto é, tomamos

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} &= -\frac{g_l\mu_b}{\hbar}\mathbf{L}_1 - \frac{g_l\mu_b}{\hbar}\mathbf{L}_2 - \cdots \\ &\quad -\frac{g_s\mu_b}{\hbar}\mathbf{S}_1 - \frac{g_s\mu_b}{\hbar}\mathbf{S}_2 - \cdots \\ &= -\frac{\mu_b}{\hbar}[(\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 + \cdots) + 2(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \cdots)] \end{aligned}$$

Inserimos os valores $g_l = 1$ e $g_s = 2$ para os fatores g orbital e de spin que determinam a razão entre momento angular e momento de dipolo magnético. Se o átomo obedece ao acoplamento LS, os momentos angulares orbitais individuais se acoplam para compor o momento angular orbital total $\mathbf{L}'$ e os momentos angulares de spin individuais se acoplam para dar o momento

angular de spin total S'. A expressão que dá o momento de dipolo magnético total do átomo se simplifica imediatamente para

$$\mu = -\frac{\mu_b}{\hbar}[\mathbf{L}' + 2\mathbf{S}'] \tag{10-19}$$

Vemos que o momento de dipolo magnético total do átomo não é antiparalelo a seu *momento angular total*

$$\mathbf{J}' = \mathbf{L}' + \mathbf{S}' \tag{10-20}$$

A razão disso é basicamente a diferença dos fatores g orbital e de spin. A conseqüência é um comportamento relativamente complicado de μ porque sua orientação espacial não está relacionada de forma simples com a orientação de J'. Se entretanto $\mathbf{S}' = 0$, isto é, se os momentos angulares de spin dos elétrons oticamente ativos se acoplam de forma a ter resultante nula, μ será antiparalelo a J' e o comportamento de μ bem como do termo $\mu \cdot \mathbf{B}$ que produz o desdobramento dos níveis de energia serão mais simples. De fato, nesse caso onde não aparece o fenômeno não clássico de spin, o comportamento de $\mu \cdot \mathbf{B}$ pode ser satisfatoriamente explicado pela velha teoria de Lorentz. Este é o caso do desdobramento de Zeeman normal. No caso geral, $\mathbf{S}' \neq 0$ e a teoria de Lorentz falha. Fala-se então de desdobramento Zeeman anormal. Essa terminologia foi introduzida muito antes que a teoria quântica fornecesse uma compreensão total de todos os aspectos dos desdobramentos de Zeeman e, de um ponto de vista moderno, não é muito apropriada porque na verdade nada existe de anômalo nos desdobramentos. É interessante observar que os desdobramentos anômalos poderiam ter sido utilizados há muito tempo para demonstrar a existência do spin e a existência de um fator g de spin diferente do fator g orbital.

Vamos determinar agora quantitativamente os desdobramentos Zeeman para níveis de energia típicos de átomos de acoplamento LS, aplicando o que aprendemos sobre o comportamento dos diferentes vetores momento angular em tais átomos. Vemos de (10-20) que L', S' e J' estão sempre no mesmo plano. Mas este plano precessiona em torno de J' devido à precessão de Larmor de S' no campo magnético atômico interno associado a L' (isto é, devido à interação spin-órbita). A equação (8-14) mostra que essa freqüência de precessão é proporcional à intensidade do campo magnético interno do átomo. De (10-19) vemos que μ também se encontra no plano que precessiona e em geral não é antiparalelo a J'. Assim, μ deve também precessionar em torno de J' com uma freqüência proporcional ao campo magnético interno do átomo. Se um campo magnético B for aplicado ao átomo haverá também uma tendência para μ precessionar em torno da direção desse campo, com uma freqüência proporcional à sua intensidade. Se o campo externo for fraco em comparação com o campo atômico interno, a precessão de μ em torno de B será lenta comparada à sua precessão em torno de J'. O movimento de μ será então algo semelhante ao que vem ilustrado na figura 10-10. Mesmo no caso de um campo externo relativamente fraco, o movimento de μ será complicado mas não o suficiente para impedir o cálculo da energia potencial orientacional ΔE.

Vimos no exemplo 8-4 que a intensidade do campo magnético interno que age sobre um elétron oticamente ativo é tipicamente da ordem de 1 tesla. Suporemos então que o campo magnético externo B é pequeno comparado a 1 tesla. Para calcular a energia potencial ΔE da orientação de μ no campo B, precisamos determinar $-\mu \cdot \mathbf{B} = -\mu_B B$, onde μ_B é a componente de μ ao longo da direção B. Como μ precessiona muito mais rapidamente em torno de J' do que em torno de B, podemos determinar μ_B a partir de $\mu_{J'}$, que é a componente média de μ na di-

reção de J'. Esta se calcula multiplicando μ pelo co-seno do ângulo entre μ e J'. E finalmente μ_B será dado pelo produto de μ_J, pelo co-seno do ângulo entre J' e B. Isto é

$$\mu_{J'} = \mu\frac{\mu \cdot \mathbf{J}'}{\mu J'} = -\frac{\mu_b}{\hbar}\frac{(\mathbf{L}' + 2\mathbf{S}') \cdot (\mathbf{L}' + \mathbf{S}')}{J'}$$

e

$$\mu_B = \mu_{J'}\frac{\mathbf{J}' \cdot \mathbf{B}}{J'B} = \mu_{J'}\frac{J'_z}{J'} = -\frac{\mu_b}{\hbar}\frac{(\mathbf{L}' + 2\mathbf{S}') \cdot (\mathbf{L}' + \mathbf{S}')J'_z}{J'^2}$$

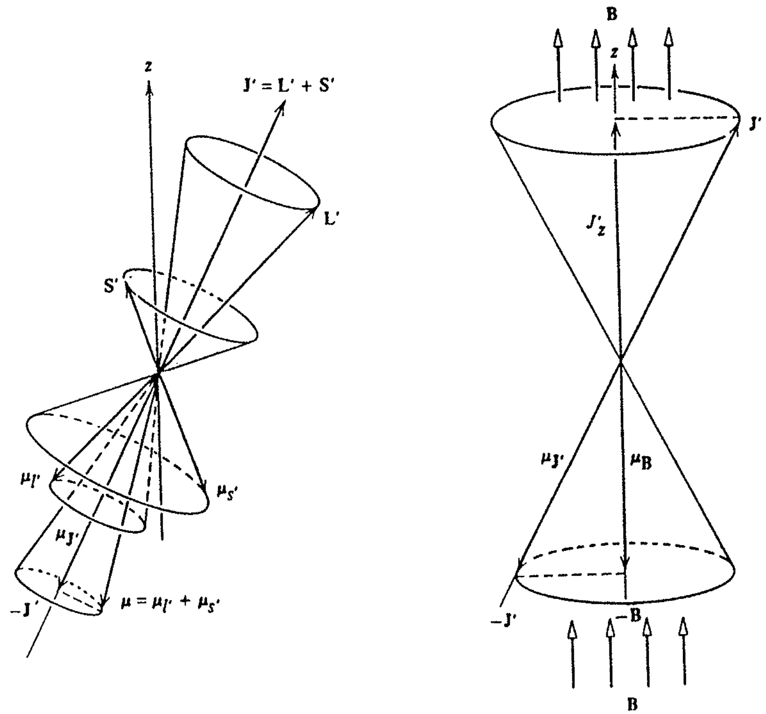


FIGURA 10-10. *Esquerda*: O momento angular orbital total L' e o spin total S' acoplam-se formando o momento angular total J' de um átomo típico. O momento de dipolo magnético orbital total $\mu_{L'}$ e o momento de dipolo magnético de spin total $\mu_{S'}$ acoplam-se da mesma forma formando o momento de dipolo magnético total μ. Como a constante de proporcionalidade entre L' e $\mu_{L'}$ é a metade da constante de proporcionalidade entre S' e $\mu_{S'}$, o momento de dipolo total não será exatamente antiparalelo a J'. Como L' e S' precessionam rapidamente em torno de J', $\mu_{L'}$ e $\mu_{S'}$ também o farão, levando μ a precessionar em torno de $-$J' com a mesma velocidade. A componente de μ perpendicular a $-$J' terá então média nula e a componente paralela a $-$J' será uma constante de valor $\mu_{J'}$. *Direita*: Num campo magnético fraco aplicado B, aparece um torque que faz com que a direção de $-$J', sobre a qual μ tem a componente média constante $\mu_{J'}$, precessione em torno da direção de $-$B. Assim o valor médio dessa componente na direção do campo tem valor μ_B indicado na figura.

onde escolhemos o eixo dos z na direção de $\mathbf{B}$. Calculando o produto escalar

$$\mu_B = -\frac{\mu_b}{\hbar}(L'^2 + 2S'^2 + 3\mathbf{L}' \cdot \mathbf{S}')\frac{J'_z}{J'^2}$$

Escrevendo (8-34) com linhas, teremos

$$3\mathbf{L}' \cdot \mathbf{S}' = 3(J'^2 - L'^2 - S'^2)/2$$

Então

$$\mu_B = -\frac{\mu_b}{\hbar}[\mathbf{L}'^2 + 2\mathbf{S}'^2 + 3(J'^2 - L'^2 - S'^2)/2]\frac{J'_z}{J'^2}$$

$$= -\frac{\mu_b}{\hbar}\frac{(3J'^2 + S'^2 - L'^2)}{2J'^2}J'_z$$

E de acordo com (10-18)

$$\Delta E = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\mu_B B$$

e a energia potencial orientacional será

$$\Delta E = \frac{\mu_b B(3J'^2 + S'^2 - L'^2)}{\hbar \; 2J'^2} J'_z \qquad (10\text{-}21)$$

No estado especificado pelos números quânticos s', l', j' e m'_j as grandezas dinâmicas S'^2, L'^2, J'^2 e J'_z têm os valores exatos $s'(s'+1)\hbar^2$, $l'(l'+1)\hbar^2$, $j'(j'+1)\hbar^2$, e $m'_j\hbar$ respectivamente. Usando esses valores em (10-21), obtemos uma expressão para a energia do desdobramento de Zeeman que pode ser escrita na seguinte forma mais conveniente

$$\Delta E = \mu_b B g m'_j \qquad (10\text{-}22)$$

onde

$$g = 1 + \frac{j'(j'+1) + s'(s'+1) - l'(l'+1)}{2j'(j'+1)} \qquad (10\text{-}23)$$

A grandeza g é denominada *fator g de Landé*. Observe que seu valor é $g = 1 = g_l$ quando $s' = 0$ e então $j' = l'$. Seu valor será $g = 2 = g_s$ quando $l' = 0$ e $j' = s'$. Esses são exatamente os valores esperados, pois, se $s' = 0$, o momento angular é só orbital e, se $l' = 0$, o momento angular é puramente de spin. O fator g de Landé é então uma espécie de fator g variável que determina a razão entre o momento de dipolo magnético total e o momento angular total em estados onde este momento angular é parcialmente de spin e parcialmente orbital. De (10-22) vemos que, num campo magnético externo de intensidade B, cada nível de energia se desdobrará em $2j' + 1$ componentes, uma para cada valor de m'_j. Vemos também que a magnitude do desdobramento será diferente para níveis com diferentes fatores g de Landé.

EXEMPLO 10-5

Determine o fator g de Landé para o nível $^3P_1$ na configuração $2p3s$ do átomo de ^6C, e use o resultado para prever o desdobramento do nível quando o átomo for submetido a um campo magnético externo de 0,1 tesla.

Para o estado $^3P_1$, $s' = l' = j' = 1$. Então

$$g = 1 + \frac{1(1+1) + 1(1+1) - 1(1+1)}{2 \times 1(1+1)} = 1 + \frac{2}{2 \times 2} = \frac{3}{2}$$

Para $j' = 1$ os valores possíveis de m'_j são -1, 0 e 1, de modo que o nível se desdobra em 3 componentes, um com a mesma energia e os outros deslocados em energia de

$$\Delta E = \mu_b B g m'_j = \pm \mu_b B g = \pm 9{,}3 \times 10^{-24}\ \text{A-m}^2 \times 10^{-1}\ \text{tesla} \times 1{,}5$$
$$= \pm 1{,}4 \times 10^{-24}\ \text{J}$$
$$= \pm 8{,}7 \times 10^{-6}\ \text{eV}$$

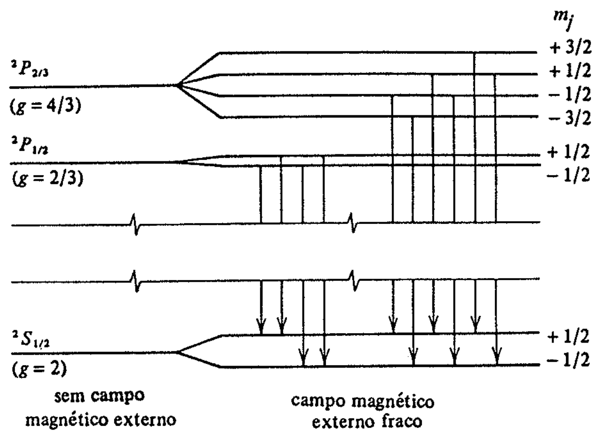


FIGURA 10-11. O desdobramento Zeeman dos primeiros níveis excitados do sódio, $^2P_{1/2,3/2}$, e de seu estado fundamental $^2S_{1/2}$. Aparecem indicadas as transições permitidas pelas regras de seleção. Compare as linhas espectrais resultantes com as que aparecem na figura 10-9.

A figura 10-11 mostra, em escala, os desdobramentos do nível de energia do estado fundamental $^2S_{1/2}$ e dos níveis dos dois estados de mais baixa energia, $^2P_{1/2}$ e $^2P_{3/2}$, do átomo de ^{11}Na, quando este é sujeito a um campo magnético externo fraco. Observe que o *campo magnético externo remove o último vestígio de degenerescência dos níveis*, pois a energia depende de m'_j. A figura mostra também as transições permitidas pela regra de seleção de m'_j:

$$\Delta m'_j = 0, \pm 1 \qquad (\text{mas não } m'_j = 0 \text{ para } m'_j = 0 \text{ se } \Delta j' = 0) \qquad (10\text{-}24)$$

Esta regra de seleção é muito próxima da deduzida no exemplo 8-6. Mesmo com suas restrições sobre as transições permitidas, o efeito Zeeman desdobra cada linha espectral emitida pelo átomo numa configuração que em geral contém várias componentes. O leitor deve comparar as

transições permitidas, indicadas pelas flechas na figura 10-11, com a configuração anômala de linhas emitidas pelo ^{11}Na dessas transições, e que é mostrada na figura 10-9.

Todas as linhas espectrais procedentes de transições entre estados singletes são desdobradas numa configuração simples de duas componentes dispostas simetricamente em torno de uma terceira componente que tem a mesma freqüência do que a linha única de campo nulo, como pode ser observado na configuração normal de linhas da figura 10-9. A razão é que $s' = 0$ para estados singletes, de modo que todos os fatores g têm o mesmo valor $g = 1$. É fácil mostrar que isto produz linhas espectrais com somente três componentes, construindo um diagrama semelhante ao da figura 10-11.

EXEMPLO 10-6

A evidência mais fácil de interpretar quanto ao desdobramento dos níveis de energia atômicos num campo magnético externo é a *Ressonância de Spin Eletrônico*. Se átomos de ^{11}Na no estado fundamental forem colocados numa região contendo radiação eletromagnética de freqüência ν e se um campo magnético de intensidade B for aplicado a essa região, haverá forte absorção de energia eletromagnética quando os fótons tiverem energia $h\nu$ idêntica à separação entre as duas componentes do desdobramento Zeeman do nível de energia do estado fundamental. A razão disso é que esses fótons podem induzir transições entre as componentes, indicada na figura 10-12, e então são absorvidos. Numa experiência típica $\nu = 1{,}0 \times 10^{10}$ Hz. Determine o valor de B para o qual a freqüência definida pelo desdobramento Zeeman está em ressonância com essa freqüência de microonda.

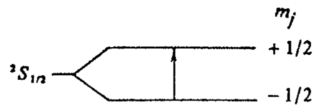


FIGURA 10-12. Ilustração da transição observada em ressonância de spin eletrônico envolvendo os níveis de energia do estado fundamental do sódio, desdobrado por um campo magnético externo.

O estado fundamental do ^{11}Na é um estado $^2S_{1/2}$, para o qual $g = 2$ e $m_j' = \pm 1/2$. (10-22) prevê então que o deslocamento em energia das componentes do nível associado ao estado fundamental num campo externo B será

$$\Delta E = \mu_b B g m_j' = \mu_b B 2(\pm 1/2) = \pm \mu_b B$$

Igualando $h\nu$ com a diferença de energia entre essas duas componentes, teremos

$$h\nu = 2\mu_b B$$

Então

$$B = \frac{h\nu}{2\mu_b} = \frac{6{,}6 \times 10^{-34} \text{ J-s} \times 1{,}0 \times 10^{10}/\text{s}}{2 \times 9{,}3 \times 10^{-24} \text{ A-m}^2} = 0{,}35 \text{ tesla}$$

Este efeito é muito utilizado por químicos para medir a intensidade do campo a que está sujeito um elétron oticamente ativo num átomo que faz parte de uma molécula. A radiação eletromagnética é fornecida por um oscilador de microonda e a potência extraída do oscilador é monitorada quando se varia a freqüência até que se observe a condição de ressonância. ▲

O efeito Zeeman é muito útil em espectroscopia experimental. Analisando os desdobramentos Zeeman das linhas espectrais de um átomo, o espectroscopista determina os desdobra-

mentos Zeeman dos níveis de energia do átomo. Isto pode confirmar definitivamente a identificação do número quântico j' de cada nível, porque o número de componentes em que se desdobra um nível é igual a $2j' + 1$. Além disso, a amplitude do desdobramento entre duas quaisquer componentes dá o valor de $\mu_b B g$ e, como μ_b e B são conhecidos, obtém-se o valor de g para o nível de energia. Como o valor de g depende de s', l' e j', se o átomo obedecer ao acoplamento LS, seu conhecimento pode ser usado para confirmar a identificação de s' e l'. A identificação inicial desses três números quânticos é geralmente feita pela aplicação da regra do intervalo de Landé às separações medidas dos níveis de um multiplete, como no exemplo 10-4.

Um campo magnético externo **B**, fraco em comparação com o campo magnético atômico interno que acopla **S'** e **L'** para formar **J'**, não pode perturbar esse acoplamento e provoca exclusivamente uma precessão relativamente lenta de **J'** em torno da direção de **B**. Se, entretanto, **B** for mais intenso do que o campo magnético atômico, aquele supera este e destrói o acoplamento de **S'** com **L'**. Neste caso **S'** e **L'** precessionam independentemente em torno da direção de **B**. Este é o denominado *efeito Paschen-Bach*, observado para campos externos pouco superiores a 1 tesla. Se o átomo obedece ao acoplamento LS, seu momento de dipolo magnético total será ainda dado por (10-19)

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{\mu_b}{\hbar}[\mathbf{L}' + 2\mathbf{S}']$$

pois nem o acoplamento entre os momentos angulares de spin individuais para formar **S'** nem o acoplamento entre os momentos angulares orbitais individuais que forma **L'** são destruídos por um campo externo desse tipo. Neste caso, porém, μ_B é simplesmente

$$\mu_B = -\frac{\mu_b}{\hbar}(L_z' + 2S_z')$$

onde escolhemos o eixo dos z na direção **B**. Então

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_B B = \frac{\mu_b B}{\hbar}(L_z' + 2S_z')$$

e obtemos imediatamente

$$\Delta E = \mu_b B(m_l' + 2m_s') \tag{10-25}$$

Os números quânticos m_l' e m_s' são úteis para um átomo submetido a um campo magnético externo mais forte do que o campo magnético interno, porque L_z' e S_z' têm valores definidos nesse caso. Observa-se que *as regras de seleção* para os dois números quânticos são

$$\Delta m_s' = 0 \tag{10-26}$$

$$\Delta m_l' = 0, \pm 1 \tag{10-27}$$

A primeira diz que o momento angular de spin total e o momento de dipolo magnético não mudam de direção numa transição atômica. Como tais transições envolvem a emissão de radiação de dipolo elétrico, enquanto que um momento de dipolo magnético de direção variável produziria a emissão de radiação de dipolo magnético, fica óbvio a origem desta regra de seleção. A segunda foi deduzida no exemplo 8-6. Todas as linhas espectrais são desdobradas pelo efeito Paschen-Bach em três componentes, como no caso do efeito Zeeman normal.

10-7 SUMÁRIO

Este capítulo está condensado na tabela 10-3, que enumera, em ordem decrescente de importância em termos de energia, todas as interações significativas a que estão submetidos os elétrons oticamente ativos num átomo multieletrônico típico colocado num campo magnético externo fraco. Entendemos por típico um átomo com subcamada externa menos do que meio cheia e cujo número atômico Z é suficientemente pequeno para que o átomo obedeça ao acoplamento LS. Se Z for muito grande, o átomo obedece ao acoplamento JJ e a interação fraca mais importante é a interação spin-órbita. Se o campo magnético externo for mais intenso do que o campo magnético interno, a interação produzida é chamada de interação Paschen-Bach e é mais importante do que a interação spin-órbita do acoplamento LS. Campos externos elétricos têm efeito semelhante porém mais complicados do que campos externos magnéticos.

Se os elétrons oticamente ativos estiverem numa subcamada mais do que meio cheia, o sinal da interação spin-órbita é invertido porque o átomo age como se tivesse buracos carregados positivamente em vez de elétrons carregados negativamente, o que inverte a direção relativa dos vetores momento de dipolo magnético e momento angular. Isso resulta num valor máximo de j' em vez de mínimo para o nível de menor energia. Mas para tais átomos s' e l' máximos ainda estão associados ao nível de menor energia, porque o sinal da interação coulombiana residual permanece invariável: ela é repulsiva entre buracos positivos exatamente como entre elétrons negativos.

TABELA 10-3. Interações num Átomo Típico (Acoplamento LS, Subcamada menos do que Meio-Cheia) Submetido a um Campo Magnético Externo Fraco

Importância da Energia	Nome	Natureza da Interação	Números quânticos que determinam a energia	Menor energia para
Interação preponderante	Hartree	Elétrica; potencial médio	Conjunto de n, l	Menor n Menor l
Interação fraca mais importante	Coulombiana residual; acoplamento de spin	Elétrica; desvios do potencial médio	s'	Maior s'
Ligeiramente menos importante	Coulombiana residual; acoplamento orbital	Elétrica; desvios do potencial médio	l'	Maior l'
Muito menos importante	Spin-órbita	Magnética; campo interno	j'	Menor j'
De menor importância	Zeeman	Magnética; campo externo	m'_j	m'_j mais negativo

QUESTÕES

1. Dê um exemplo de um sistema estudado em Ciências ou engenharia, diferente de um átomo multieletrônico, que seja tratado mais adequadamente por uma sucessão de aproximações cada vez mais precisas.

2. Por que os astrônomos são tão dependentes das informações obtidas a partir dos espectros óticos?

3. Por que não é possível fornecer uma pequena quantidade de energia a um elétron que se encontre numa subcamada interna de um átomo? O que ocorre se for cedida uma grande quantidade de energia a um elétron que se encontra numa subcamada externa?

4. Onde se supõe que o potencial resultante é esfericamente simétrico na aproximação de Hartree?

5. Explique, em termos simples, por que a interação spin-órbita se torna mais intensa quando Z aumenta.

6. Os átomos de Z grande têm em geral mais elétrons oticamente ativos do que os de Z pequeno?

7. Os químicos falam de elétrons de valência. Qual o termo correspondente empregado geralmente pelos físicos?

8. No estudo da interação coulombiana residual, são utilizadas autofunções que são anti-simétricas em relação à troca das coordenadas de pares de elétrons oticamente ativos. Qual a razão para não se usar autofunções que sejam anti-simétricas em relação à troca de coordenadas de quaisquer pares de elétrons do átomo?

9. O acoplamento do momento angular de spin de um elétron oticamente ativo, num átomo típico, com o momento angular de spin de outro elétron oticamente ativo, envolve uma interação magnética entre os momentos de dipolo magnéticos associados aos spins? Se não, explique por quê; explique também em termos simples a que é devido o acoplamento.

10. Explique a origem física do acoplamento entre momentos angulares orbitais dos elétrons oticamente ativos de um átomo típico.

11. Por que existe uma explicação clássica para o acoplamento dos momentos angulares orbitais dos elétrons oticamente ativos mas não para o acoplamento dos momentos angulares de spin?

12. Em quantas componentes se desdobram os níveis de um multiplete com $s' > l'$ devido a interação spin-órbita? Considere o multiplete discutido no exemplo 10-4.

13. Qual a diferença entre acoplamento *LS* e *JJ*?

14. Qual a relação entre os estados quânticos permitidos pelo princípio de exclusão do acoplamento *LS* para uma subcamada com um buraco (isto é, totalmente cheia a menos de um elétron) e os estados quânticos permitidos para uma subcamada com um só elétron? Haverá uma relação simples entre as excitações óticas de um átomo halogênico e as de um átomo alcalino?

15. Como seria o princípio de exclusão para o acoplamento *JJ*?

16. O fator g de Landé pode ter um valor menor do que 1? Maior do que 2?

17. Qual seria o efeito de se colocar um átomo num campo magnético externo de intensidade *muito* maior do que a intensidade do campo magnético interno?

18. É possível remover totalmente a degenerescência dos níveis de energia atômicos sem usar um campo magnético externo?

PROBLEMAS

1. (a) Construa um diagrama de níveis de energia para o ^{11}Na, semelhante ao da figura 10-1, mostrando todos os níveis de energia mais baixa que o nível $5s$. (b) Encontre uma forma para indicar o desdobramento spin-órbita dos níveis. (Sugestão: Veja a figura 10-8.) (c) Indique quais as transições entre esses níveis permitidas pelas regras de seleção.

2. (a) Preveja os valores de s', l' e j' no estado de *maior* energia de dois elétrons oticamente ativos com números quânticos $l_1 = 1$, $s_1 = 1/2$; $l_2 = 2$, $s_2 = 1/2$. (b) Faça um desenho, semelhante ao da figura 10-3, mostrando o movimento dos vetores momento angular nesse estado.

3. Determine os valores possíveis de s', l' e j' para uma configuração com dois elétrons oticamente ativos com números quânticos $l_1 = 2$, $s_1 = 1/2$, $l_2 = 3$, $s_2 = 1/2$. Especifique quais j' estão associados com cada combinação l', s'.

4. (a) Escreva os números quânticos para os estados descritos em termos da notação espectroscópica como $^2S_{3/2}$, $^3D_2$ e $^5P_3$. (b) Determine se algum desses estados é impossível e em caso afirmativo explique por quê.

5. Faça um desenho semelhante ao da figura 10-6, ilustrando os desdobramentos no acoplamento *LS* dos níveis de energia de uma configuração $4s3d$. Use a regra do intervalo de Landé para prever as razões entre os desdobramentos de estrutura fina de cada multiplete, de modo que eles possam ser desenhados em escala. Identifique os níveis com notação espectroscópica.

6. (a) Use a tabela periódica da figura 9-13 para determinar as configurações do estado fundamental dos átomos ^{12}Mg, ^{13}Al e ^{14}Si. (b) Preveja os números quânticos num acoplamento *LS* para o estado fundamental de cada átomo. Escreva seus resultados em notação espectroscópica.

7. Use o processo do exemplo 10-3 para verificar a previsão teórica da tabela 10-2 para o teste da regra do intervalo de Landé sobre a presença do acoplamento *LS* na configuração $4s3d$ do átomo de ^{20}Ca.

8. Num átomo que obedece ao acoplamento *LS*, as separações entre níveis adjacentes de energias crescentes de um multiplete particular com cinco níveis estão na razão 1 :2 :3 :4. Use o processo do exemplo 10-4 para associar os números quânticos s', l' e j' a esses níveis.

9. Considere uma subcamada d totalmente cheia, isto é, contendo os dez elétrons permitidos pelo princípio de exclusão. Despreze as interações entre os elétrons, de modo que os números quânticos n, l, m_l, m_s da aproximação de Hartree possam ser usados para descrever cada elétron. (a) Mostre que existe um único estado quântico possível para o sistema que satisfaça o princípio de exclusão. (b) Mostre que nesse estado as componentes na direção

z do momento angular orbital total, do momento angular de spin total e do momento angular total são todas nulas. (c) Dê um argumento mostrando que essas conclusões implicam que o módulo do momento angular orbital total, do momento angular de spin total e do momento angular total são também nulos. (Sugestão: Se um vetor momento angular não tem módulo nulo e tem componente z nula em um dado estado quântico, então haverá outros estados quânticos onde ele tem componente z não nula.) (d) Considere agora as interações que realmente existem entre os elétrons. Elas podem mudar a conclusão sobre o momento angular total da subcamada? E sobre o momento angular total orbital e de spin?

10. (a) Faça um desenho aproximado dos níveis de energia do ^6C nas configurações $2p^2$ e $2p3s$, usando informações da figura 10-8. Indique os desdobramentos de estrutura fina dos níveis exagerando sua intensidade. (b) Mostre todas as transições permitidas pelas regras de seleção do acoplamento LS.

11. (a) Encontre um estado com números quânticos s', l' e j' para o qual o fator g de Landé esteja fora do intervalo $g = 1$, $g = 2$. (b) Faça um desenho do tipo da figura 10-10 que reproduz os vetores momento angular e momento de dipolo magnético para esse estado.

12. Considere a configuração $2p3s$ do átomo de ^6C para a qual a ordenação dos níveis de energia segundo s', l' e j' e a dependência relativa da energia com esses números quânticos é a normalmente prevista pelo acoplamento LS. Faça um diagrama de níveis de energia esquemático para esta configuração, como o da figura 10-6. Use a mesma escala (exagerada) para o desdobramento de estrutura fina, dada pela regra do intervalo de Landé, para todos os níveis de um dado multiplete. (b) Indicie cada nível com a notação espectroscópica.

13. No diagrama de níveis de energia do problema 12, desenhe, na mesma escala (altamente exagerada) os desdobramentos Zeeman, dados pelo fator g de Landé, para cada nível sob a influência de um campo magnético externo fraco.

14. (a) Conte o número total de componentes obtidas no problema 13, isto é, o número total de estados quânticos diferentes na mesma configuração. (b) Mostre que esse número é igual à degenerescência da configuração na aproximação de Hartree, isto é, o produto dos fatores de degenerescência $2(2l + 1)$ para cada um dos dois elétrons oticamente ativos da configuração.

15. Deduza uma expressão para o desdobramento devido ao efeito Zeeman num estado singlete. (Sugestão: Comece pelo início e considere $s' = 0$ de modo a obter uma expressão simples para o momento de dipolo magnético.)

16. (a) Faça um diagrama, análogo ao da figura 10-11, mostrando as transições permitidas pelas regras de seleção entre os estados singletes $2p3s\,^1P_1$ e $2p^2\,^1D_2$ do átomo de ^6C. (b) Verifique que o padrão Zeeman normal de três linhas espectrais será observado nessas transições. (c) Determine as diferenças em termos de comprimento de onda entre essas três linhas quando o átomo estiver submetido a um campo externo de 0,1 tesla. (Sugestão: Use a fórmula para a diferença em comprimento de onda deduzida no exemplo 10-1.)

(d) Calcule o comprimento de onda da única linha obtida quando não existe campo externo aplicado, usando informação da figura 10-8.

17. (a) Refaça os diagramas de níveis de energia da figura 10-11 no caso da intensidade do campo magnético externo ser aumentada até que os desdobramentos sejam descritos pelo efeito Paschen-Bach. (Sugestão: Aqui j' não é mais um bom número quântico.) (b) Indique as transições permitidas pelas regras de seleção m_s' e m_l', como na figura 10-11, e mostre que elas produzem linhas espectrais desdobradas em somente três componentes.

18. (a) Use as informações contidas na figura 10-8 para estimar a intensidade da energia associada com o acoplamento dos dois momentos angulares de spin para formar o momento angular de spin total e com o acoplamento dos dois momentos angulares orbitais para formar o momento angular total, na configuração $2p^2$ do átomo de ^6C. (b) Calcule em seguida a intensidade do campo externo que produziria uma energia de orientação com o momento de dipolo magnético de cada elétron oticamente ativo maior do que a energia determinada em (a). Em tal campo os acoplamentos dos momentos angulares dos elétrons oticamente ativos seriam totalmente destruídos. (c) Existe um campo dessa ordem no laboratório?

11

Estatística Quântica

11

Estatística Quântica

11-1 INTRODUÇÃO

À medida que o número de componentes de um sistema físico aumenta, torna-se mais complexa a descrição detalhada de seu comportamento. Assim, ao prosseguir nosso estudo passando de átomos monoeletrônicos para átomos multieletrônicos, depois para moléculas e, finalmente, para sólidos, podemos antecipar uma complexidade crescente e dificuldades no tratamento detalhado desses sistemas. Usando um exemplo familiar, considere a dificuldade envolvida em descrever o movimento de uma molécula de um gás num sistema contendo um litro desse gás em condições normais (da ordem de 10^{22} moléculas). Felizmente, não é geralmente necessário dispor-se de uma informação tão detalhada para determinar-se as propriedades mais importantes do sistema, isto é, suas propriedades mensuráveis, como pressão e temperatura. Além do mais, a grande complexidade de um sistema contendo um grande número de constituintes é muitas vezes responsável por muitas das propriedades simples observadas, como passaremos a explicar.

Se aplicarmos os princípios gerais da mecânica (tais como as leis de conservação) a um sistema de muitas partículas, poderemos ignorar o movimento detalhado ou as interações de cada partícula e deduzir propriedades simples do sistema a partir de considerações exclusivamente estatísticas. Com efeito, mesmo uma abordagem estatística elementar permite descrever e explicar uma vasta gama de fenômenos físicos e fornece uma boa compreensão do comportamento de sistemas físicos reais. Isto se deve à existência de uma relação entre as propriedades observadas e o comportamento provável do sistema, se este contém um número suficientemente grande de partículas para que seja válido fazer-se considerações estatísticas. Considere, por exemplo, um sistema isolado contendo um grande número de partículas clássicas, em equilíbrio térmico entre si, a uma temperatura T. Para atingir e manter esse equilíbrio, as partículas devem poder trocar energia entre si. Nessas trocas, a energia de qualquer uma dessas partículas irá flutuar, tendo por vezes um valor maior e por vezes um valor menor do que o valor médio da energia por partícula do sistema. Contudo, a teoria clássica da mecânica estatística obriga a que os sucessivos valores da energia de uma partícula, ou, o que é equivalente, as energias das diferentes partículas do sistema num instante particular se distribuam de acordo com uma função de distribuição de probabilidades definida, denominada *distribuição de Boltzmann*, que depende

da temperatura T. Sabendo as probabilidades com que as partículas do sistema irão ocupar os diferentes estados de energia, poderemos determinar uma série de propriedades importantes de todo o sistema, usando essas probabilidades de ocupação no cálculo das médias feitas sobre o sistema das propriedades correspondentes das partículas, quando elas se encontram nesses estados.

Um exemplo mais específico, que o leitor deve ter encontrado anteriormente em seu estudo de física, é a relação entre as propriedades de um gás clássico e a distribuição de Maxwell das velocidades das moléculas do gás. A distribuição de Maxwell é um caso especial da distribuição de Boltzmann. Ela é descrita pela função de distribuição $N(v)$, onde $N(v)\,dv$ dá a probabilidade de que uma molécula tenha velocidade compreendida no intervalo entre v e $v + dv$. A partir dessa distribuição, poderemos calcular grandezas tais como a velocidade média (relacionada com o momento das moléculas), a velocidade quadrática média (relacionada com a energia das moléculas), etc. . . , e então, em função dessas grandezas *médias*, poderemos calcular propriedades observáveis tais como pressão (relacionada com o momento), temperatura (relacionada com a energia), etc. . .

Tratamentos estatísticos também são aplicáveis, como aproximação em sistemas que contêm apenas um número moderadamente grande de partículas. Aplicaremos no Capítulo 15, por exemplo, um tratamento estatístico a um núcleo (contendo $\simeq 10^2$ núcleons) no chamado modelo de gás de Fermi de núcleos. Mas esse tratamento não utilizará a distribuição de Boltzmann, pois esta não é válida para partículas quânticas como as que existem num núcleo.

Neste capítulo, veremos funções de distribuição que são válidas e aplicáveis a partículas quânticas. Veremos que existem dois tipos: a *distribuição de Bose*, que se aplica a partículas descritas por autofunções simétricas em relação à troca dos índices que identificam quaisquer duas partículas (como as partículas α e fótons) e a *distribuição de Fermi*, que se aplica a partículas descritas por autofunções anti-simétricas numa tal troca de índices (como elétrons, prótons e nêutrons).

Reveremos inicialmente os procedimentos usados na mecânica estatística clássica, desenvolvida no Apêndice C e utilizada no Capítulo 1, e que deram origem à distribuição de Boltzmann. Veremos, então, de que modo as considerações quânticas exigem mudanças significativas nos procedimentos clássicos. A seguir, deduziremos as funções de distribuição quânticas com argumentos simples de equilíbrio partindo da distribuição de Boltzmann, para então compararmos essas distribuições entre si e, com isso, ganharmos uma boa compreensão do significado das mesmas. Finalmente, daremos uma série de exemplos de aplicação de cada uma delas, e compararemos suas previsões com os resultados experimentais. Nessa abordagem do problema, estudaremos muitos fenômenos importantes, como superfluidez, calores específicos eletrônico e da rede de sólidos e amplificação da luz por emissão estimulada da radiação (laser).

11-2 INDISTINGUIBILIDADE E ESTATÍSTICA QUÂNTICA

A distribuição de Boltzmann é um resultado fundamental da física clássica e não da física quântica. Ela é, contudo, freqüentemente utilizada nas discussões em mecânica quântica, como já vimos e como veremos ainda. Por essa razão, incluímos neste livro dois argumentos bem diferentes que levam à distribuição de Boltzmann. Essas deduções se encontram no Apêndice C e o leitor é aconselhado a ler ou reler esse Apêndice antes de prosseguir na leitura deste capítulo.

Nosso primeiro argumento, no Apêndice C, envolve contar o número de maneiras distintas em que entidades idênticas, de um sistema em equilíbrio térmico, podem repartir entre si a energia total, fixa, do sistema. A distribuição de Boltzmann decorre da hipótese de que todas

as possíveis repartições são igualmente prováveis. Nesse processo, uma repartição ou configuração é considerada distinta de outra, se elas diferirem entre si por rearranjos de entidades idênticas entre estados energéticos diferentes. Isto é, entidades idênticas são tratadas como distinguíveis em tais rearranjos. No segundo argumento que dá origem à distribuição de Boltzmann, supomos que a presença de uma entidade, em algum estado de energia particular, de nenhuma forma inibe ou reforça a chance para que outra entidade se encontre nesse mesmo estado, e, novamente, todas as possíveis configurações para a energia do sistema ocorrem com a mesma probabilidade.

Estas hipóteses são perfeitamente aceitáveis em física clássica. Na física quântica, a hipótese de que todas as possíveis repartições ou configurações ocorrem com a mesma probabilidade permanece aceitável. As outras hipóteses são porém inaceitáveis. Como vimos na seção 9-2, se existe uma superposição apreciável das funções de onda de duas partículas idênticas num sistema, surgem efeitos não clássicos muito importantes provenientes da *indistinguibilidade* de partículas idênticas (isto é, entidades idênticas). Um deles é que os resultados de medidas não podem depender da atribuição de índices a partículas idênticas. Assim, a definição clássica de repartições distintas de energia de um sistema falha porque se não for possível, sem ambigüidade, marcar as partículas idênticas do sistema, não haverá como distinguir entre duas repartições que diferem somente pelo rearranjo dessas partículas, mesmo quando esses rearranjos envolvem estados quânticos diferentes (isto é, estados de energia). Outro efeito da indistinguibilidade das partículas quânticas é que a presença de uma delas num dado estado quântico influencia de forma drástica a chance de que outra partícula venha ocupar o mesmo estado. Vimos que, se duas partículas idênticas forem descritas por uma autofunção total anti-simétrica – isto é, se elas forem, por exemplo, elétrons que obedecem ao princípio de exclusão –, a presença de uma delas num estado quântico particular inibe totalmente a possibilidade da outra encontrar-se nesse estado. Veremos, brevemente, que se duas partículas idênticas forem descritas por uma autofunção total simétrica, isto é, se elas forem, por exemplo, partículas α que não obedecem ao princípio de exclusão, a presença de uma delas num estado quântico particular, pelo contrário, reforça consideravelmente a chance para que a outra se encontre no mesmo estado.

É claro que se o sistema, embora contendo partículas idênticas, for tal que exista somente uma superposição desprezível das funções de onda das partículas, elas poderão ser distinguidas experimentalmente. Nesse caso, os efeitos da indistinguibilidade se tornam desprezíveis e, como mencionamos anteriormente nas seções 9-2 e 9-4, as hipóteses usadas na distribuição de Boltzmann permanecem válidas. Um exemplo de um tal sistema é, mais uma vez, um gás. Para os valores da densidade normalmente encontrados nos laboratórios, as funções de onda das moléculas, que são certamente partículas quânticas idênticas, não se superpõem apreciavelmente, e então a distribuição de Boltzmann pode ser corretamente aplicada para prever as propriedades do sistema.

Nas estatísticas quânticas, as partículas descritas por autofunções anti-simétricas são denominadas *férmions* e as partículas descritas por autofunções simétricas são chamadas *bósons*. Em outras palavras, as autofunções de um sistema de férmions mudam de sinal quando se trocam os índices de dois deles, enquanto que as autofunções de um sistema de bósons não mudam de sinal numa tal troca de índices. Uma lista parcial de férmions e bósons se encontra na tabela 9-1. Esses nomes foram dados em homenagem a dois físicos, Fermi e Bose, que tiveram grande participação no desenvolvimento das estatísticas quânticas.

O fato de que um férmion impede outro férmion idêntico de juntar-se a ele no mesmo estado quântico, isto é, o princípio de exclusão, e algumas de suas importantes conseqüências, é algo com que já estamos familiarizados com nosso estudo dos átomos multieletrônicos. Isto po-

de ser descrito, mais formalmente, dizendo que *se já existem n férmions num estado quântico, a probabilidade para que um outro se junte a eles será reduzida por um fator de inibição de* $(1 - n)$ *do que seria esta probabilidade se não houvesse uma exigência quântica de indistinguibilidade.* Se $n = 0$, o fator valerá $(1 - 0) = 1$, e não haverá nenhuma inibição da probabilidade para que o primeiro férmion entre nesse estado. Mas, para $n = 1$, o fator valerá $(1 - 1) = 0$, e então um segundo férmion será totalmente inibido de entrar no mesmo estado. Observe que o fator limita automaticamente o número n de férmions em qualquer estado particular quântico aos valores $n = 0$ ou $n = 1$, de acordo com o princípio de exclusão. O uso do plural na afirmação em itálico acima pode então parecer pouco adequada. Ele foi usado para tornar a afirmação análoga à que será feita para bósons e, também, porque de outra forma o argumento imediatamente abaixo seria redundante.

Não tivemos ocasião de mostrar que a presença de um bóson num estado quântico reforça a probabilidade para que um segundo bóson idêntico se encontre no mesmo estado, porque, ao desenvolver a mecânica quântica de partículas indistinguíveis, pouco lidamos com bósons. Vamos mostrá-lo agora.

Considere a autofunção simétrica para um sistema de dois bósons idênticos, (9-8)

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

Lembre-se que $\psi_\alpha(1)$ significa que a partícula indiciada ou marcada 1 se encontra no estado quântico α, $\psi_\beta(2)$ significa que a partícula 2 está no estado β, etc. . . e que embora sejam usados índices para as partículas, grandezas mensuráveis como a densidade de probabilidade $\psi_S^*\psi_S$ têm valores que são independentes da marcação ou indiciamento das partículas. Lembre-se também que ψ_S é normalizada pelo fator de normalização $1/\sqrt{2}$, se supusermos que $\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$ e $\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$ são normalizadas. Coloquemos agora ambos os bósons no mesmo estado, por exemplo no estado β, fazendo $\alpha = \beta$. A autofunção se escreverá então

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\beta(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\beta(2)]$$
$$= \frac{2}{\sqrt{2}}\psi_\beta(1)\psi_\beta(2) = \sqrt{2}\,\psi_\beta(1)\psi_\beta(2)$$

e a densidade de probabilidade será

$$\psi_S^*\psi_S = 2\,\psi_\beta^*(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\beta(1)\psi_\beta(2) \qquad (11\text{-}1)$$

Como seriam a autofunção e a densidade de probabilidade desse sistema de duas partículas idênticas, se não tivéssemos levando em conta a exigência da mecânica quântica de indistinguibilidade de partículas idênticas? A autofunção seria da forma dada por (9-4) ou (9-5), já que obtivemos essas expressões diretamente da equação de Schroedinger antes da aplicação da exigência de indistinguibilidade. Consideremos (9-4)

$$\psi = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$$

Essa autofunção ψ é normalizada, pois assumimos que $\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$ era normalizada. No caso em estudo, onde $\alpha = \beta$, teremos

$$\psi = \psi_\beta(1)\psi_\beta(2)$$

e a densidade de probabilidade normalizada será

$$\psi^*\psi = \psi_\beta^*(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\beta(1)\psi_\beta(2) \qquad (11\text{-}2)$$

É correto comparar as densidades de probabilidade (11-1) e (11-2), pois ambas foram devidamente normalizadas. Ao fazê-lo, notamos que a probabilidade $\psi_S^*\psi_S$ de existirem dois bósons no mesmo estado quântico é duas vezes maior do que a probabilidade $\psi^*\psi$ de tal situação ocorrer se o sistema for descrito por uma autofunção que não satisfaz a exigência de indistinguibilidade da mecânica quântica. Podemos exprimir isso dizendo que a probabilidade de dois bósons se encontrarem num mesmo estado é duas vezes maior do que ocorreria com partículas clássicas. Assim, a presença de um bóson num estado quântico particular duplica a chance para que um segundo bóson esteja no mesmo estado em comparação ao caso de partículas clássicas, quando não existe nenhuma correlação particular entre os estados quânticos ocupados pelas partículas.

EXEMPLO 11-1

Compare a probabilidade para que três bósons estejam num dado estado quântico com a probabilidade para que três partículas clássicas ocupem o mesmo estado.

Um exame da autofunção simétrica para um sistema de três bósons, encontrado no exemplo 9-3, mostra que ela contém $3! = 3 \times 2 \times 1 = 6$ termos do tipo $\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\psi_\gamma(3)$ e que a constante de normalização vale $1/\sqrt{3!}$. Ao fazer $\alpha = \beta = \gamma$ para situar todos os três bósons no mesmo estado, a densidade de probabilidade conterá $(3!)^2$ termos idênticos, mas também estará multiplicada pelo quadrado da constante de normalização, $(1/\sqrt{3!})^2$. Assim a probabilidade será maior por um fator $(3!)^2/3!$, do que seria se existissem três partículas idênticas clássicas no mesmo estado. A probabilidade para o caso de bósons será portanto maior por um fator de 3! ▲

O resultado do exemplo 11-1 pode, obviamente, ser estendido ao caso de n bósons idênticos, no mesmo estado quântico, e deduzido que a probabilidade dessa ocorrência será maior por um fator de $n! = n(n-1)(n-2)\cdots 1$, em comparação com a probabilidade de uma tal ocorrência com n partículas clássicas idênticas. Este resultado pode ser apreciado de um ponto de vista mais útil ao respondermos à questão seguinte. Se existem n bósons num dado estado quântico final de um sistema, no qual os bósons estão fazendo transições entre diferentes estados iniciais para diferentes estados finais, qual será a probabilidade de que mais um bóson faça uma transição para esse estado final dado?

Seja P_1 a probabilidade para que o primeiro bóson seja colocado nesse estado particular, originalmente vazio. Se o efeito de reforço que estamos discutindo não existe, a probabilidade de que haja n bósons nesse estado será simplesmente a potência n-ésima de P_1, pois as probabilidades de acrescentar bósons sucessivos seriam todas idênticas e estes seriam adicionados independentemente (probabilidades independentes são multiplicativas). Isto é,

$$P_n = (P_1)^n$$

Mas a probabilidade real para que haja n bósons no estado é aumentada e atinge o valor

$$P_n^{\text{bóson}} = n!\,P_n = n!\,(P_1)^n$$

A probabilidade real para que haja $n + 1$ bósons nesse estado será

$$P_{n+1}^{\text{bóson}} = (n+1)!\,P_{n+1}$$

Como $(n+1)! = (n+1)n!$, e como $P_{n+1} = (P_1)^{n+1} = (P_1)^n P_1 = P_n P_1$, teremos

$$P_{n+1}^{\text{bóson}} = (n+1)n!\,P_n P_1$$

ou

$$P_{n+1}^{\text{bóson}} = (1+n)P_1 P_n^{\text{bóson}} \tag{11-3}$$

Mas $P_n^{\text{bóson}}$ é a probabilidade para que haja realmente n bósons no estado. Então, a resposta à pergunta formulada "*Se* existem já n bósons num dado estado final quântico. . .?'" será $(1+n)P_1$. Mas P_1 é a probabilidade de acrescentar-se um bóson qualquer a mais se não existe reforço. Concluímos, portanto, que, *se já existem n bósons num estado quântico, a probabilidade para que um outro se junte a eles será aumentada por um fator de* $(1+n)$ *do que seria essa probabilidade se não houvesse uma exigência quântica de indistinguibilidade.*

11-3 AS FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO QUÂNTICAS

O processo mais freqüentemente usado para se obter as funções de distribuição compatíveis com a exigência de indistinguibilidade das partículas quânticas consiste em modificar o primeiro argumento do Apêndice C, de forma a satisfazer essa exigência, e estender o cálculo para o caso de um grande número de partículas e estados energéticos. Vamos utilizar aqui um outro processo, bem mais simples, e que está no espírito do segundo argumento do Apêndice C.

Considere, inicialmente, um sistema de *partículas clássicas* idênticas em equilíbrio térmico. As partículas trocam energias mas agem independentemente, no sentido de que uma não influencia o comportamento específico da outra. Concentre-se em dois estados de energia particulares $\mathcal{E}_1$ e $\mathcal{E}_2$, onde o número médio de partículas seja n_1 e n_2 respectivamente. Seja $R_{1\to2}$ a taxa média com a qual uma partícula que se encontra no estado 1 do sistema faz uma transição para o estado 2 e $R_{2\to1}$ a taxa com a qual uma partícula que se encontra no estado 2 faz uma transição para o estado 1. Tanto $R_{1\to2}$ quanto $R_{2\to1}$ são taxas por partícula, isto é, probabilidades por segundo por partícula. Assim sendo, a taxa total com que partículas do sistema fazem transições $1 \to 2$ é $n_1R_{1\to2}$, pois, n_1 é o número de partículas que têm oportunidade de fazê-lo, e $R_{1\to2}$ é a probabilidade por segundo de que cada uma delas aproveitará a oportunidade. A taxa total com que partículas do sistema realizam transições $2 \to 1$ vale $n_2R_{2\to1}$.

Se essas taxas de transição totais são iguais, isto é, se

$$n_1R_{1\to2} = n_2R_{2\to1} \tag{11-4}$$

e se o mesmo ocorrer para todas as taxas de transição totais "para cima" e "para baixo" entre todos os pares de estados de energia das partículas, a população média de cada um desses estados permanecerá, obviamente, constante no tempo. Mas populações *médias* dos estados constantes é o que caracteriza o equilíbrio térmico. A equação (11-4) é uma condição que garante que o equilíbrio, que supomos em todos os argumentos que usaremos, será mantido. Em tese, o equilíbrio poderia ser também mantido por um balanço ligando entre si diferentes ciclos de transições, envolvendo portanto vários estados de energia, sem um balanço individual

dos pares de taxas de transição totais como em (11-4). Não existe, no entanto, nenhuma evidência de que uma tal situação ocorra na prática. Ou, em outros termos, (11-4) pode ser considerado como um postulado, denominado *balanço detalhado*, cuja justificação se encontra no fato de que leva a resultados que concordam com a experiência.

Observe que (11-4) implica em

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{R_{2\to1}}{R_{1\to2}} \tag{11-5}$$

No equilíbrio térmico, a média ou número provável n_1 de partículas em nosso sistema clássico que se encontrará no estado 1 é dado pela distribuição de Boltzmann, deduzida no Apêndice C. Então

$$n_1 = n(\mathcal{E}_1) = Ae^{-\mathcal{E}_1/kT} \tag{11-6}$$

e da mesma forma para n_2. A razão entre as populações será então

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{e^{-\mathcal{E}_1/kT}}{e^{-\mathcal{E}_2/kT}} \tag{11-7}$$

(11-5) e (11-7) mostram, portanto, que as taxas de transição por partícula deverão ter como razão

$$\frac{R_{2\to1}}{R_{1\to2}} = \frac{e^{-\mathcal{E}_1/kT}}{e^{-\mathcal{E}_2/kT}} \tag{11-8}$$

para partículas clássicas.

Vamos aplicar agora a condição de equilíbrio térmico (11-4) a um sistema de *bósons*. Escreveremos então

$$n_1R_{1\to2}^{\text{bóson}} = n_2R_{2\to1}^{\text{bóson}} \tag{11-9}$$

onde n_1 e n_2 são as populações dos estados quânticos considerados e $R_{1\to2}^{\text{bóson}}$ e $R_{2\to1}^{\text{bóson}}$ são as taxas de transição por bóson entre esses estados. Essas taxas poderão ser expressas em termos das taxas de transição de partículas clássicas simplesmente multiplicando-se as taxas clássicas pelo fator de reforço $(1+n)$ deduzido na seção 11-2. Isto é, como existe em média n_2 bósons no estado quântico 2 quando a transição $1\to2$ ocorre, a probabilidade por segundo e por partícula, $R_{1\to2}^{\text{bóson}}$ será maior por um fator $(1+n_2)$ do que o valor $R_{1\to2}$, taxa que teria uma partícula clássica que não satisfaz a condição de indistinguibilidade. Como n varia de $\simeq 0$ (para um estado que quase nunca contém um bóson) a valores cada vez maiores (para um estado que contém cada vez mais bósons), o fator de aumento varia de $\simeq 1$ (quase nenhum reforço) a valores cada vez maiores (cada vez maiores reforços). Em resumo, teremos

$$R_{1\to2}^{\text{bóson}} = (1+n_2)R_{1\to2} \tag{11-10}$$

e analogamente

$$R_{2\to 1}^{\text{bóson}} = (1+n_1)R_{2\to 1} \tag{11-11}$$

Combinando (11-9), (11-10) e (11-11), obtemos

$$n_1(1+n_2)R_{1\to 2} = n_2(1+n_1)R_{2\to 1}$$

ou

$$\frac{n_1(1+n_2)}{n_2(1+n_1)} = \frac{R_{2\to 1}}{R_{1\to 2}} = \frac{e^{-\mathcal{E}_1/kT}}{e^{-\mathcal{E}_2/kT}} \tag{11-12}$$

onde usamos (11-8) para determinar a razão das taxas de transição clássicas por partícula em termos da distribuição de Boltzmann. A equação (11-12) pode ser expressa

$$\frac{n_1}{1+n_1}e^{\mathcal{E}_1/kT} = \frac{n_2}{1+n_2}e^{\mathcal{E}_2/kT} \tag{11-13}$$

O membro esquerdo dessa igualdade não envolve propriedades do estado 2 e o membro direito não contém propriedades do estado 1. Conseqüentemente, o valor comum de ambos os membros não pode conter propriedades particulares a nenhum dos dois estados, mas somente uma propriedade comum a ambos. Trata-se obviamente de algo relacionado à temperatura de equilíbrio comum T que existe em ambos os membros. Concluímos assim que ambos os membros de (11-13) são iguais a alguma função de T, que por conveniência escreveremos como $e^{-\alpha}$, onde $\alpha = \alpha(T)$. Igualando o membro esquerdo a esse valor comum, teremos

$$\frac{n_1}{1+n_1}e^{\mathcal{E}_1/kT} = e^{-\alpha}$$

ou

$$\frac{n_1}{1+n_1} = e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)}$$

então

$$n_1 = n_1 e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)} + e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)}$$

ou

$$n_1[1-e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)}] = e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)}$$

Então

$$n_1 = \frac{e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)}}{1-e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)}} = \frac{1}{e^{\alpha}e^{\mathcal{E}_1/kT}-1}$$

Se usarmos o membro esquerdo de (11-13), obteremos um resultado totalmente análogo para a dependência de n_2 com $\mathcal{E}_2$. Na verdade, este resultado é obtido para o número médio, ou provável, de bósons que ocupam qualquer estado quântico de energia $\mathcal{E}$. Assim, teremos

$$n(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\alpha}e^{\mathcal{E}/kT}-1} \tag{11-14}$$

Esta é a *distribuição de Bose*, que especifica o número provável de bósons de um sistema, em equilíbrio à temperatura T, que ocupará o estado quântico de energia $\mathcal{E}$.

O mesmo tipo de argumentação pode ser adotado a um sistema de *férmions* em equilíbrio. Para essas partículas, escreveremos a condição de equilíbrio térmico, (11-4), na forma

$$n_1 R_{1\to 2}^{\text{férmion}} = n_2 R_{2\to 1}^{\text{férmion}} \tag{11-15}$$

onde $R_{1\to 2}^{\text{férmion}}$ é a taxa de transição por férmion entre os estados quânticos 1 e 2, $R_{2\to 1}^{\text{férmion}}$ é o mesmo para transições $2 \to 1$, n_1 e n_2 são as populações médias de férmions desses estados. Por causa do princípio de exclusão, as populações instantâneas de qualquer estado só podem ser 1 ou 0. As populações flutuam no tempo, devido à natureza estatística do processo que mantém o equilíbrio térmico, e têm valores médios dados por n_1 e n_2. As taxas de transição dos férmions podem ser expressas em termos das taxas de partícula clássicas multiplicando-se simplesmente as taxas clássicas pelo fator de inibição $(1-n)$ discutido na seção 11-2. Interpretando-se n como a população média do estado quântico, $(1-n)$ será o valor médio do fator de inibição e isto é tudo o quanto necessitamos. Quando n varia de $\simeq 0$ (para um estado que quase nunca contém um férmion) a $\simeq 1$ (para um estado que quase sempre contém um férmion), o fator de inibição varia de $\simeq 1$ (quase nenhuma inibição) a $\simeq 0$ (inibição quase total), de acordo com o princípio de exclusão. Assim teremos

$$R_{1\to 2}^{\text{férmion}} = (1-n_2)R_{1\to 2} \tag{11-16}$$

ou

$$R_{2\to 1}^{\text{férmion}} = (1-n_1)R_{2\to 1} \tag{11-17}$$

onde $R_{1\to 2}$ e $R_{2\to 1}$ são as taxas de transição para uma partícula clássica que não satisfaz a condição de indistinguibilidade que leva ao princípio de exclusão para férmions.

Combinando (11-5), (11-6) e (11-7), obtemos

$$n_1(1-n_2)R_{1\to 2} = n_2(1-n_1)R_{2\to 1}$$

ou

$$\frac{n_1(1-n_2)}{n_2(1-n_1)} = \frac{R_{2\to 1}}{R_{1\to 2}} = \frac{e^{-\mathcal{E}_1/kT}}{e^{-\mathcal{E}_2/kT}} \tag{11-18}$$

onde usamos (11-8) para determinar a razão entre as taxas de transição clássicas por partícula em termos das probabilidades de Boltzmann. A equação (11-8) pode ser expressa na forma

$$\frac{n_1}{1-n_1}e^{\mathcal{E}_1/kT} = \frac{n_2}{1-n_2}e^{\mathcal{E}_2/kT} \tag{11-19}$$

Pelo mesmo raciocínio usado anteriormente, vemos que ambos os membros dessa equação são iguais a alguma função de T, que escreveremos novamente como $e^{-\alpha}$, onde $\alpha = \alpha(T)$. Igualando o lado esquerdo a esse valor comum, teremos

$$\frac{n_1}{1-n_1} e^{\mathcal{E}_1/kT} = e^{-\alpha}$$

ou

$$\frac{n_1}{1-n_1} = e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)}$$

assim

$$n_1 = -n_1 e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)} + e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)}$$

ou

$$n_1[1 + e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)}] = e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)}$$

Portanto

$$n_1 = \frac{e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)}}{1 + e^{-(\alpha+\mathcal{E}_1/kT)}} = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\mathcal{E}_1/kT} + 1}$$

E finalmente

$$n(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\mathcal{E}/kT} + 1} \qquad (11\text{-}20)$$

onde novamente não escrevemos o índice 1 porque o mesmo resultado é válido para qualquer estado quântico. Essa é a *distribuição de Fermi*, que especifica o número provável ou médio de férmions de um sistema, em equilíbrio à temperatura T, que ocupará o estado quântico de energia $\mathcal{E}$.

11-4 COMPARAÇÃO ENTRE AS FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO

Considere inicialmente a distribuição de Boltzmann (11-6)

$$n(\mathcal{E}) = A e^{-\mathcal{E}/kT}$$

Se fizermos a constante multiplicativa A igual a $e^{-\alpha}$, a *distribuição de Boltzmann* se escreverá

$$n_{\text{Boltz}}(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\mathcal{E}/kt}} \qquad (11\text{-}21)$$

De (11-14), vimos que a *distribuição de Bose* é dada por

$$n_{\text{Bose}}(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\mathcal{E}/kT} - 1} \qquad (11\text{-}22)$$

é (11-20) nos diz que a *distribuição de Fermi* é definida por

$$n_{\text{Fermi}}(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\mathcal{E}/kT} + 1} \qquad (11\text{-}23)$$

Nas relações acima, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura de equilíbrio do sistema. O parâmetro α, para uma dada temperatura e um dado sistema, será especificado pelo número total de partículas contido no sistema. No fim do Apêndice C, por exemplo, determinamos $A = e^{-\alpha}$ para uma forma especial da distribuição de Boltzmann que se aplica a um sistema de osciladores harmônicos simples, para o qual definimos $n_{\text{Boltz}}(\mathcal{E})$ como a medida da probabilidade de se encontrar um oscilador *particular* num estado de energia $\mathcal{E}$. Encontramos como resultado $A = 1/kT$. Se tivéssemos definido $n_{\text{Boltz}}(\mathcal{E})$ em termos da probabilidade de se encontrar *qualquer um* dos osciladores nesse estado, ou o número provável nesse estado, teríamos obtido obviamente $A = \mathcal{N}/kT$, onde $\mathcal{N}$ é o número total de osciladores no sistema. Esta é, fundamentalmente, a forma pela qual definimos $n_{\text{Boltz}}(\mathcal{E})$ aqui, pois, (11-21) dá o número provável de partículas clássicas no estado de energia $\mathcal{E}$. Em outras palavras, A é uma constante de normalização cujo valor, para um dado T, é especificado pelo número total de partículas no sistema descrito pela distribuição de Boltzmann. O mesmo ocorrerá, portanto, para o parâmetro α que aparece na distribuição. Isto também será válido na distribuição de Bose, isto é, α será especificado pelo número de bósons no sistema, a uma temperatura T dada, e essa distribuição dará o número provável de bósons no estado de energia $\mathcal{E}$. A afirmação correspondente também se aplica à distribuição de Fermi.

Na figura 11-1, aparece a função distribuição de Boltzmann em função da energia, para três valores de T e α. Observe que essa distribuição é uma exponencial simples que cai de um fator $1/e$ para cada aumento de energia de kT, como foi discutido em detalhe no Capítulo 1.

Na figura 11-2, aparece a função distribuição de Bose em função da energia, para três valores diferentes de T. Escolhemos $\alpha = 0$, em todos os casos, de maneira que $e^{\alpha} = 1$, e que

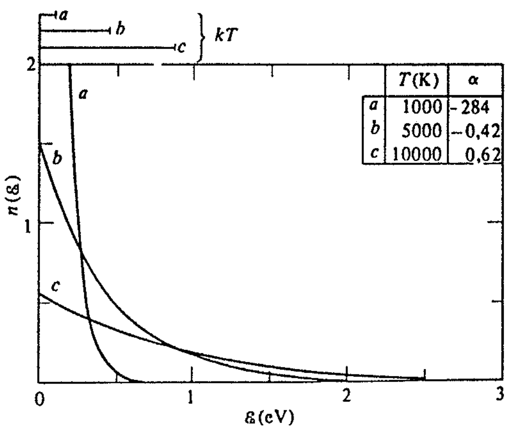


FIGURA 11-1. Função distribuição de Boltzmann em função da energia, para três valores diferentes de T e de α. Essa função é uma exponencial simples, decaindo de $1/e$ para cada aumento kT da energia. A energia kT para cada uma das três temperaturas aparece na parte de cima da figura. A figura foi desenhada para um sistema de partículas de mesma densidade do que o da figura 11-3. A escolha da densidade fixa o valor de α para qualquer temperatura T.

se aplica a um gás de fótons, a ser discutido mais tarde. Observe que, para energias pequenas em comparação com kT, o número de partículas por estado quântico é maior para a distri-

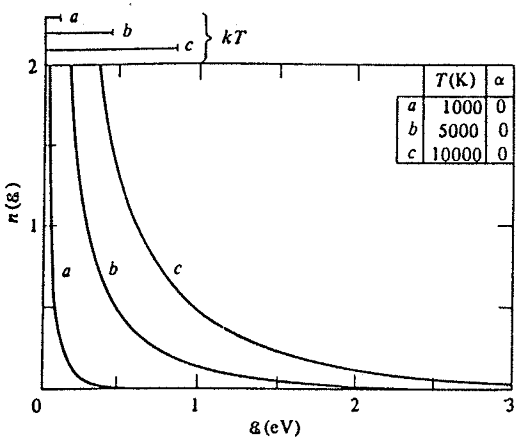


FIGURA 11-2. Função distribuição de Bose em função da energia para três valores diferentes de T, sempre com $\alpha = 0$. Para energias grandes em comparação com kT, essa função se aproxima da forma exponencial da distribuição de Boltzmann, mas para energias pequenas em comparação com kT, ela é superior aos valores de Boltzmann, tendendo para o infinito, quando a energia se aproxima de zero. A energia kT para cada uma das três temperaturas aparece na parte de cima da figura.

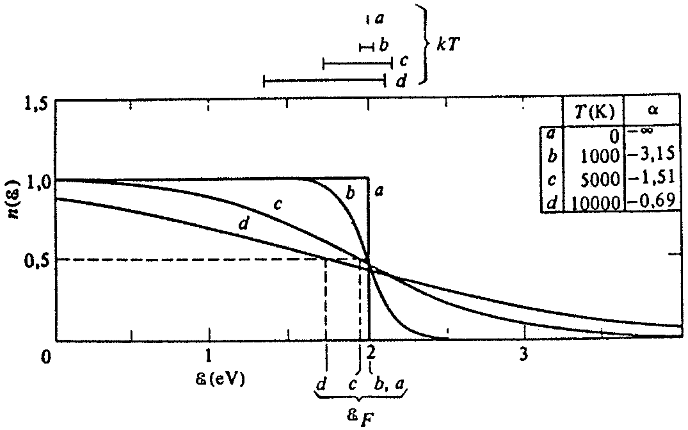


FIGURA 11-3. Função distribuição de Fermi em função da energia, para quatro valores diferentes de T e α. O princípio de exclusão impõe o limite de uma partícula por estado quântico. A energia de Fermi $\mathcal{E}_F$ de cada curva aparece na parte inferior da figura e a energia kT na parte superior. O decréscimo da função, que ocorre num intervalo de largura kT em torno de $\mathcal{E}_F$, torna-se mais lento à medida que a temperatura cresce. A temperaturas e energias altas, a função se aproxima da função distribuição de Boltzmann. A figura foi feita para um material cuja densidade eletrônica é semelhante à do potássio, de energia de Fermi aproximadamente de 2,1 eV. A escolha da densidade fixa a energia de Fermi e, para uma dada temperatura T, fixa também α.

buição de Bose do que para a distribuição de Boltzmann. Isto é conseqüência da existência do termo -1 no denominador da lei de distribuição de Bose. Para energias grandes em comparação com kT, no entanto, a distribuição se aproxima da forma exponencial característica da distribuição de Boltzmann, pois, nesse intervalo, o termo exponencial em (11-22) supera de muito o termo -1. Para esse intervalo, o número médio de partículas por estado quântico é muito menor do que um.

Na figura 11-3, aparece a função distribuição de Fermi em função da energia, para quatro valores diferentes de T e α. Como o princípio de exclusão se aplica aqui, não pode existir mais de uma partícula por estado quântico. Isso explica a forma totalmente diferente das curvas, a baixas energias, em comparação com as outras duas distribuições, onde não havia nenhuma restrição contra a ocupação múltipla dos estados. Definindo-se a *energia de Fermi* como $\mathcal{E}_F = -\alpha kT$, de forma que $\alpha = -\mathcal{E}_F/kT$, poderemos escrever (11-23) de forma mais conveniente, como

$$n_{\text{Fermi}}(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mathcal{E}_F)/kT} + 1} \tag{11-24}$$

Isto facilita a interpretação da função distribuição. Por exemplo, para estados com $\mathcal{E} \ll \mathcal{E}_F$ o termo exponencial da equação acima é praticamente nulo a baixas temperaturas e $n_{\text{Fermi}} = 1$. Esses estados contêm um férmion. Para estados com $\mathcal{E} \gg \mathcal{E}_F$, a exponencial domina o denominador a baixas temperaturas e a distribuição de Fermi se aproxima da distribuição de Boltzmann. Observe que, nesse intervalo, o número médio de partículas por estado quântico é muito menor do que um. Para $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$, o número médio de partículas por estado quântico é exatamente $1/2$ em conseqüência da maneira pela qual foi definido $\mathcal{E}_F$.

Se $T = 0$, a distribuição de Fermi dá $n_{\text{Fermi}} = 1$ para todos os estados com energias inferiores a $\mathcal{E}_F$ e $n_{\text{Fermi}} = 0$, para todos os demais estados de energias superiores a $\mathcal{E}_F$. Assim, a $T = 0$, os estados de menor energia são preenchidos, a partir do limite inferior colocando-se um férmion em cada um dos sucessivos estados de energia mais alta, até que o último férmion do sistema ocupe o estado de energia mais alta em $\mathcal{E}_F$. Isto minimiza obviamente a energia total do sistema, como é esperado à temperatura do zero absoluto. Observe na figura 11-3 que para $T \ll \mathcal{E}_F/k$, $\mathcal{E}_F$ tem praticamente o mesmo valor que para $T = 0$. Nessas temperaturas

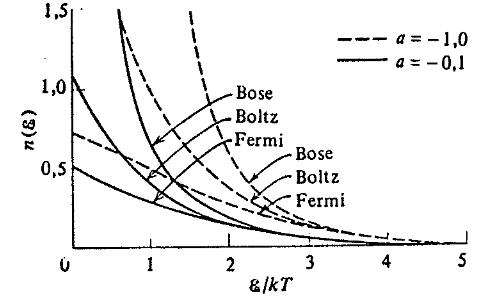


FIGURA 11-4. Funções distribuição de Boltzmann, Bose e Fermi em função de $\mathcal{E}/kT$ para dois valores diferentes de α, $-0,1$ e $-1,0$. Observe que ao se deslocar as curvas tracejadas para a esquerda de $(-0,1) - (-1,0) = 0,9$ unidades, elas coincidem exatamente com as curvas cheias. Essa observação pode fornecer uma outra visão da interpretação física de α.

relativamente baixas, a energia térmica do sistema é utilizada para levar férmions de estados cuja energia é pouco inferior ao valor de $\mathcal{E}_F$ quando $T = 0$, para estados cuja energia é pouco superior a esse valor. As mudanças populacionais ficam assim restritas a estados cujas energias se situam num intervalo de largura kT, pois kT é uma medida da energia térmica por partícula

TABELA 11-1. Comparação das Três Funções Distribuição

	Boltzmann	Bose	Férmi
Características básicas	Se aplica a partículas distinguíveis	Se aplica a partículas indistinguíveis que não obedecem ao princípio de exclusão	Se aplica a partículas indistinguíveis que obedecem ao princípio de exclusão
Exemplos de sistemas	Partículas distinguíveis ou aproximação de distribuições quânticas para $\mathcal{E} \gg kT$	Bósons—partículas idênticas de spin zero ou inteiro	Férmions—partículas idênticas de spin igual a inteiros ímpares divididos por dois
Autofunções das partículas	Nenhuma exigência de simetria	Simétricas numa troca de índices de partículas	Anti-simétricas numa troca dos índices das partículas
Função de distribuição	$Ae^{-\mathcal{E}/kT}$	$\dfrac{1}{e^{\alpha}e^{\mathcal{E}/kT} - 1}$	$\dfrac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mathcal{E}_F)/kT} + 1}$
Comportamento da função distribuição em função de $\mathcal{E}/kT$	Exponencial	Para $\mathcal{E} \gg kT$, exponencial Para $\mathcal{E} \ll kT$, valores superiores a Boltzmann	Para $\mathcal{E} \gg kT$, exponencial quando $\mathcal{E} \gg \mathcal{E}_F$. Se $\mathcal{E}_F \gg kT$, decresce abruptamente em torno de $\mathcal{E}_F$
Problemas específicos de aplicação neste capítulo	Gases a qualquer temperatura; modos de vibração num recipiente isotérmico	Gás de fótons (cavidade de radiação); gás de fônons (calor específico); hélio líquido	Gás de elétrons (calor específico eletrônico; potencial de contacto, emissão termoiônica)

do sistema. O decréscimo de população dos níveis de energia inferiores ao valor de $\mathcal{E}_F$ para temperatura zero é praticamente simétrico ao acréscimo de população dos níveis de energia superiores a esse valor, e então $\mathcal{E}_F$, definida como a energia para a qual $n_{\text{Fermi}} = 0{,}5$, praticamente não muda de valor. Para temperaturas mais altas, $\mathcal{E}_F$ começa a se deslocar em direção a valores inferiores, à medida que essa simetria começa a desaparecer.

Devemos explicitar algumas das características gerais das funções distribuição. A altas energias ($\mathcal{E} \gg kT$), quando o número provável de partículas por estado, na distribuição clássica, é muito menor do que um, as distribuições quânticas se confundem com a distribuição clássica. Isto é, $n_{\text{Fermi}} \simeq n_{\text{Boltz}} \simeq n_{\text{Bose}} \ll 1$. A baixas energias ($\mathcal{E} \ll kT$), quando este número é comparável ou superior a 1, as distribuições quânticas se situam de um lado e de outro da distribuição clássica. Isto é, $n_{\text{Fermi}} < n_{\text{Boltz}} < n_{\text{Bose}}$, se $n_{\text{Boltz}} > 1$. Esses comportamentos são facilmente detectados na figura 11-4, onde aparecem as três funções distribuição em função da razão de energias $\mathcal{E}/kT$ para o mesmo valor de α. Esses comportamentos são exatamente aqueles esperados a partir das considerações feitas na seção 11-2. Quando $n_{\text{Boltz}} \ll 1$, os efeitos de indistinguibilidade de duas partículas idênticas terão muito pouca chance de se manifestar porque existe pouca probabilidade de que as duas partículas estejam no mesmo estado quântico. Esperamos, portanto, que as distribuições quânticas se superponham à distribuição clássica quando $n_{\text{Boltz}} \ll 1$. Quando a distribuição clássica prevê uma probabilidade apreciável para a existência de mais de uma partícula por estado, isto é, $n_{\text{Boltz}} \gtrsim 1$, então essa probabilidade será reduzida por um fator de inibição, no caso de férmions, e aumentada por um fator de reforço, no caso de bósons, e assim as distribuições quânticas divergirão da clássica na maneira indicada pela figura 11-4. A tabela 11-1 resume os atributos mais importantes das três funções distribuição.

11-5 O CALOR ESPECÍFICO DE UM SÓLIDO CRISTALINO

Apresentaremos, nessa seção, o primeiro de vários exemplos de aplicação da distribuição de Boltzmann a sistemas *quânticos*. Observou-se, para um sólido, nas primeiras experiências de calor específico feitas por Dulong e Petit (a temperatura ambiente) um valor semelhante para todos os materiais, cerca de 6 cal/mol-K. Isto é, a quantidade de energia térmica necessária por molécula para aumentar a temperatura de um sólido de uma determinada quantidade parecia ser a mesma, independente da composição química do material que compunha o sólido. Este resultado era entendido na época no quadro das idéias de estatística clássica seguinte. Existem N_0 (número de Avogadro) átomos num mol. Considera-se que cada átomo executa oscilações harmônicas simples, em torno de seu sítio em uma rede cristalina, em três dimensões de forma que cada mol do sólido tem $3N_0$ graus de liberdade. A cada grau de liberdade está associada uma energia total kT, segundo a lei clássica da equipartição da energia, de maneira que

$$E = 3N_0 kT = 3RT$$

onde R é a constante universal dos gases. O calor específico a volume constante será então

$$c_v = \frac{dE}{dT} = 3R = 6 \text{ cal/mol-K}$$

Essa é a chamada *lei de Dulong e Petit*.

Experiências posteriores mostraram de forma conclusiva, no entanto, que o calor específico varia ao se abaixar a temperatura. Na verdade, o calor específico de todos os sólidos tende

a zero, quando a temperatura diminui, variando como T^3 próximo ao zero absoluto. Foi Einstein quem observou que o fator kT, da lei de equipartição clássica, deveria ser substituído por um fator que levasse em consideração a quantização em energia de um oscilador harmônico simples, de forma análoga ao feito por Planck no problema de radiação de uma cavidade. Ele representou um corpo sólido como uma coleção de $3N_0$ osciladores harmônicos simples, de mesma freqüência fundamental e substituiu kT pelo resultado $h\nu/(e^{h\nu/kT} - 1)$, obtido em (1-26) pela combinação da quantização da energia de Planck e a distribuição de Boltzmann. Ele encontrou assim

$$E = \frac{3N_0 h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = 3RT\,\frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{11-25}$$

A partir dessa expressão, ele calculou o calor específico $c_v = dE/dT$ e encontrou um acordo qualitativo com a experiência, a temperaturas razoavelmente baixas. Embora todas as substâncias tenham curvas de c_v em função de T da mesma forma, é necessário escolher uma freqüência característica ν diferente para cada substância para descrever os resultados experimentais. Além do mais, a temperaturas muito baixas, a fórmula de Einstein não contém o termo em T^3 na dependência com a temperatura exigida pela experiência.

Peter Debye, de uma forma simples e geral, encontrou a abordagem teórica que explicou com sucesso os resultados experimentais. Os tratamentos prévios consideravam os átomos num sólido como se vibrassem independentes uns dos outros. Na realidade, é claro que os átomos estão fortemente acoplados entre si. Em vez de N_0 átomos vibrando em três dimensões, independentemente, à mesma freqüência, estamos diante de um sistema de $3N_0$ vibrações acopladas. Um tal problema dinâmico é difícil de ser tratado diretamente, e também não podemos usar a estatística de partículas sem interação, pois os átomos interagem fortemente. Contudo, Debye salientou que uma superposição de modos elásticos de vibrações longitudinais do sólido como um todo (cada modo sendo independente dos demais, como os modos independentes de dois pêndulos acoplados) produz os mesmos movimentos individuais dos átomos que o acoplamento real. As vibrações térmicas dos átomos de um sólido são equivalentes a uma grande combinação de ondas elásticas estacionária de um grande intervalo de freqüências. As vibrações atômicas numa rede cristalina aparecem como vibrações elásticas macroscópicas que envolvem o cristal como um todo. O problema restante é a determinação do espectro de freqüências dos modos elásticos das vibrações longitudinais. Cada modo poderá, portanto, ser tratado como um oscilador independente, cujos autovalores quantizados são conhecidos. Assim, com uma soma, pode-se obter a energia total do sistema.

Antes de continuar e proceder ao cálculo, devemos salientar que a distribuição de Boltzmann *é* aplicável nesse caso. Na formulação inicial do problema, os átomos individuais podem ser tratados como partículas *distinguíveis*. Os átomos são distinguidos uns dos outros por sua *localização espacial* nos sítios da rede do cristal. No entanto, a hipótese das primeiras formulações de que essas partículas não interagem é obviamente errada. No modelo de Debye, os átomos são substituídos pelos modos de vibração elásticos do sólido como um todo. Estes são elementos independentes e que não interagem: osciladores harmônicos independentes. Além do mais, esses elementos *são* distinguíveis uns dos outros, pois cada modo de vibração (onda estacionária) é caracterizado por um conjunto de números (n_x, n_y, n_z) diferente e que corresponde essencialmente aos números de nós distintos de cada modo de vibração. Dois modos de vibração distintos não podem ter um conjunto idêntico desses números.

Para obter o espectro de freqüência dos modos de vibração, Debye considerou que o sólido se comporta como um corpo tridimensional, contínuo e elástico, sendo os modos permitidos aqueles correspondentes às vibrações longitudinais com nós nos limites. Isto é, em princípio, idêntico ao cálculo dos modos de vibração das ondas eletromagnéticas numa cavidade, considerado na seção 1-3. O número de modos com freqüências entre ν e $\nu + d\nu$ será então

$$N(\nu)d\nu = \frac{4\pi V}{v^3}\nu^2\, d\nu \tag{11-26}$$

onde v é a velocidade de ondas elásticas e V é o volume do sólido. Esta expressão é idêntica a (1-12), exceto que v substitui c e retirou-se um fator 2 porque com ondas longitudinais, diferentemente das transversas, não existem dois estados de polarização. Debye supôs ainda que o número de modos é limitado a $3N_0$ por mol, o número de graus de liberdade translacionais de N_0 átomos, para levar em conta a natureza atômica de um sólido cristalino. Os modos permitidos variam então em freqüência zero a um valor máximo ν_m. Para obter ν_m Debye escreve

$$\int_0^{\nu_m} N(\nu)\, d\nu = 3N_0$$

obtendo

$$\frac{4\pi V}{3v^3}\nu_m^3 = 3N_0 \tag{11-27a}$$

ou

$$\nu_m = v\left(\frac{9N_0}{4\pi V}\right)^{1/3} \tag{11-27b}$$

Se agora cada modo for tratado como um oscilador unidimensional de energia média $\bar{\mathcal{E}}$ dada pela quantização de Planck e pela distribuição de Boltzmann, então

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

e a energia elástica total do sólico será

$$E = \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}\,\frac{4\pi V}{v^3}\nu^2\, d\nu \tag{11-28}$$

Esta expressão pode ser colocada sob forma mais compacta se introduzirmos uma variável de integração sem dimensão $x = h\nu/kT$ de modo que $x_m = h\nu_m/kT$. Então

$$E = \frac{4\pi V}{v^3}\int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3\, d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{4\pi V}{v^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^4 h \int_0^{x_m} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}$$

e, após substituir $4\pi V/v^3 = 9N_0/v_m^3$ e alguns símbolos, obtemos

$$E = 3RT\frac{3}{x_m^3}\int_0^{x_m}\frac{x^3\,dx}{e^x - 1} \qquad (11\text{-}29)$$

que é a fórmula de Debye.

Como x é uma grandeza sem dimensão, $h\nu_m/k$ tem dimensão de temperatura. Chama-se freqüentemente de *temperatura característica de Debye*, Θ, da substância considerada. Com $x_m = \Theta/T$, (11-29) escreve-se

$$E = 9R\frac{T^4}{\Theta^3}\int_0^{\Theta/T}\frac{x^3}{e^x - 1}\,dx \qquad (11\text{-}30)$$

e a *fórmula de Debye para o calor específico de um sólido é*

$$c_v = \frac{dE}{dT} = 9R\left[4\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_0^{\Theta/T}\frac{x^3}{e^x - 1}\,dx - \frac{\Theta}{T}\frac{1}{e^{\Theta/T} - 1}\right] \qquad (11\text{-}31)$$

A teoria de Debye envolve um parâmetro Θ que, devido à sua relação com as propriedades elásticas do sólido, pode ser determinado independentemente do calor específico, como veremos no exemplo 11-2. Usando esses valores determinados independentemente da teoria, obtiveram-se os excelentes acordos com as medidas experimentais de calor específico ilustrados na figura 11-5. Em particular, a teoria fornece a dependência em T^3 a temperaturas muito baixas.

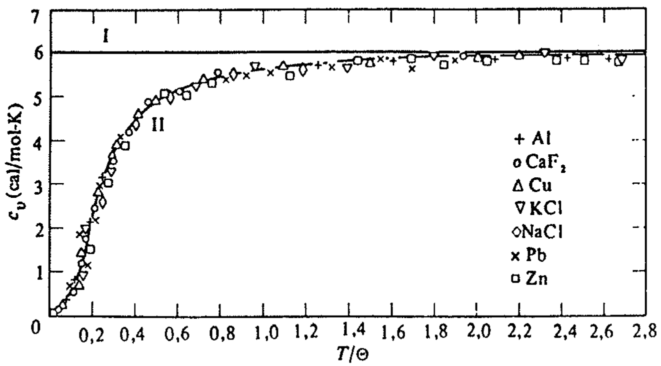


FIGURA 11-5. O calor específico a volume constante, medido para diferentes materiais, em função da temperatura. A linha horizontal I representa a lei de Dulong e Petit e a curva II representa as previsões da teoria de Debye.

EXEMPLO 11-2

(a) Mostre como Θ pode ser obtido diretamente a partir das propriedades elásticas de um sólido.

Como $\Theta = h\nu_m/k$, devemos obter ν_m antes. De (11-27), $\nu_m = v\,(9N_0/4\pi V)^{1/3}$ de forma que $\Theta = (hv/k)$

$(9N_0/4\pi V)^{1/3}$. Todas as grandezas que aí aparecem podem ser medidas experimentalmente, logo Θ será determinada pelas medidas de V (o volume molar) e v (a velocidade das ondas elásticas).

Na verdade, como tanto as ondas longitudinais (de compressão) quanto as transversais (de cisalhamento) se transmitem num sólido e como as velocidades respectivas são diferentes, substituiremos v por uma expressão mais geral. Assim, sendo v_l a velocidade das ondas longitudinais e v_t a velocidade das ondas transversas num sólido, imporemos $3N_0 = (4\pi V/3v_l^3)\nu_m^3 + (4\pi V/3v_t^3)2\nu_m^3$ no lugar de (11-27a) e onde levamos em conta os dois estados de polarização das ondas transversas. Usando isso em (11-27b)

$$\frac{1}{v^3} = \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right)$$

A partir de medidas de v_t e v_l, determina-se v. Aparecem abaixo alguns resultados obtidos assim para Θ e ν_m:

Ferro	$\Theta = 465\,\text{K}$	$\nu_m = 9{,}7 \times 10^{12}\ \text{s}^{-1}$
Alumínio	$\Theta = 395\,\text{K}$	$\nu_m = 8{,}3 \times 10^{12}\ \text{s}^{-1}$
Prata	$\Theta = 210\,\text{K}$	$\nu_m = 4{,}4 \times 10^{12}\ \text{s}^{-1}$

(b) Mostre que quando $T \to 0$, $c_v \to$ const. $\times\, T^3$, na relação de Debye (11-31).

Temos

$$c_v = 9R\left[4\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_0^{\Theta/T}\frac{x^3}{e^x - 1}\,dx - \frac{\Theta}{T}\frac{1}{e^{\Theta/T} - 1}\right]$$

Quando T diminui, Θ/T torna-se muito grande. Isto é, quando $T \to 0$, $\Theta/T \to \infty$ e o último termo tende a zero. Então

$$c_v \to 9R\,4\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_0^{\infty}\frac{x^3}{e^x - 1}\,dx$$

e como $\int_0^\infty x^3/(e^x - 1)\,dx = \pi^4/15$, teremos

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5}\frac{R}{\Theta^3}T^3$$

com o comportamento em T^3 exigido a baixas temperaturas.

(c) Mostre como Θ pode ser obtido a partir dos resultados de calor específico.

Se $T = \Theta$, então de (11-31) temos

$$c_v = 9R\left[4\int_0^1\frac{x^3}{e^x - 1}\,dx - \frac{1}{e - 1}\right] = 2{,}856R = 5{,}67\ \text{cal/mol-K}$$

e portanto a temperatura de Debye Θ pode ser definida como a temperatura na qual $c_v = 2{,}856R$. Os valores assim obtidos são comparáveis aos determinados em (a) encontrando-se 455 K para o ferro, 420 K para o alumínio e 215 K para a prata. ▲

É notável que um modelo tão simples com o de Debye dê resultados tão espetaculares. O espectro de freqüências dos modos de vibração deve depender da estrutura cristalina particular do sólido cristalino e deve diferir dos resultados do modelo do *continuum* de Debye. Tais

diferenças entre os valores encontrados experimentalmente e as previsões de Debye existem e podem ser explicados pelas diferenças entre o espectro real e o de Debye, de forma que os fatos experimentais concernentes ao calor específico dos sólidos parecem totalmente compreendidos. Consideramos aqui somente à contribuição ao calor específico dos sólidos devido às vibrações da rede. Na seção 11-11, veremos a contribuição dos elétrons livres ao calor específico de um sólido condutor.

11-6 A DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN COMO UMA APROXIMAÇÃO ÀS DISTRIBUIÇÕES QUÂNTICAS

Vimos que quando o número médio de partículas por estado quântico é muito menor do que um, as distribuições quânticas se confundem com a distribuição clássica. Particularmente útil nessa região é o *fator de Boltzmann*

$$\frac{n_{\text{Boltz}}(\mathcal{E}_2)}{n_{\text{Boltz}}(\mathcal{E}_1)} = e^{-(\mathcal{E}_2-\mathcal{E}_1)/kT} \tag{11-32}$$

que fornece o número relativo de partículas por estado quântico a duas energias diferentes $\mathcal{E}_1$ e $\mathcal{E}_2$, num sistema em equilíbrio à temperatura T. Já utilizamos essa aproximação no exemplo 4-7. Ela pode ser aplicada a qualquer sistema quântico com valores de energia maiores do que vários kT acima do estado fundamental: os estados são esparsamente ocupados e n_{Boltz} é muito menor do que um. Por exemplo, quando consideramos colisões térmicas de átomos num gás em equilíbrio à temperatura T os estados excitados dos átomos são normalmente escassamente populados. Assim, podemos obter a população relativa no equilíbrio de vários estados em função da temperatura, usando o fator de Boltzmann. Como as intensidades das linhas espectrais dependem dessas populações, podemos prever a variação das intensidades espectrais com a temperatura. Com mais freqüência, aplica-se o processo inverso, isto é, partindo do conhecimento das intensidades relativas, pode-se determinar a temperatura da fonte, como a estrela considerada no exemplo 4-7. A mesma idéia é aplicável ao espectro molecular, como veremos no Capítulo 12.

A distribuição de Maxwell das velocidades das moléculas de um gás que se movem livremente dentro de uma caixa é corretamente deduzida a partir da distribuição de Boltzmann porque n_{Boltz}, para todos os estados de partículas livres, é muito pequeno nas condições existentes usualmente na natureza em gases comuns.

EXEMPLO 11-3

A técnica de *ressonância nuclear magnética* é utilizada para se obterem informações sobre os campos magnéticos internos dos sólidos. Ela é mais sensível do que as técnicas químicas, por exemplo, na identificação de impurezas magnéticas num cristal. Ela permite sobretudo a utilização dos núcleos como uma sonda para se obterem informações sobre os sólidos, assim como os traçadores radioativos são utilizados nos sistemas biológicos. Para núcleos de spin diferente de zero, a degenerescência dos nível de energia com respeito à orientação dos spin nucleares é levantada pelo campo magnético. (Isto é análogo ao efeito Zeeman.) A absorção ressonante da energia eletromagnetica ocorre quando os fótons que bombardeiam o sólido têm a energia apropriada para excitar transições entre esses níveis. A intensidade da absorção depende da diferença de população dos níveis envolvidos. Para ilustrar a sensibilidade da técnica, utilize o fator de Boltzmann para calcular a diferença entre as populações n_1 e n_2 de dois níveis à temperatura ambiente se a absorção ressonante é detectada à freqüência de 10 MHz.

O fator de Boltzmann é

$$\frac{n_{\text{Boltz}}(\mathcal{E}_2)}{n_{\text{Boltz}}(\mathcal{E}_1)} = e^{-(\mathcal{E}_2-\mathcal{E}_1)/kT} = \frac{n_2}{n_1}$$

Mas $T = 300\,\text{K}$, $\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = h\nu$ e $\nu = 10^7\ \text{s}^{-1}$. Portanto

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-h\nu/kT}$$

$$= e^{-6{,}6 \times 10^{-34}\ \text{J-s} \times 10^7\ \text{s}^{-1}/1{,}4 \times 10^{-23}\ \text{J-K}^{-1} \times 300\,\text{K}}$$

$$= e^{-1{,}6 \times 10^{-6}} \simeq 1 - 1{,}6 \times 10^{-6}$$

Logo

$$1 - \frac{n_2}{n_1} = 1{,}6 \times 10^{-6}$$

ou

$$\frac{n_1 - n_2}{n_1} = 1{,}6 \times 10^{-6}$$

Assim uma diferença populacional de menos de duas partes em um milhão é detectável, o que ilustra bem a alta sensibilidade da técnica de RNM. O fator de Boltzmann é aplicável aqui porque a população é espalhada em vários níveis próximos, e, portanto, tanto n_1 quanto n_2 são pequenos. ▲

11-7 O LASER

Vimos na seção anterior que o número relativo de partículas por estado quântico em duas energias diferentes de um sistema em equilíbrio térmico à temperatura T é dado, em certas circunstâncias, pelo fator de Boltzmann, $e^{-(\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)/kT}$. Usaremos esse resultado para explicar o comportamento de um dispositivo extremamente importante denominado um *laser*, das iniciais de *light amplification by stimulated emissions of radiation* [amplificação da luz por emissão estimulada de radiação]. Um *maser* é o sistema análogo que opera na região de microondas do espectro eletromagnético.

Considere as transições entre dois estados energéticos de um átomo na presença de um campo eletromagnético. Na figura 11-6, ilustramos de forma esquemática os três processos de transição, respectivamente, *emissão estimulada, absorção estimulada* e *emissão espontânea*. Na emissão espontânea, o átomo inicialmente no estado de energia superior $\mathcal{E}_2$ decai para o nível de energia mais baixa $\mathcal{E}_1$ com a emissão de um fóton de freqüência $\nu = (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)/h$. (O tempo de vida médio de um átomo na maioria dos estados excitados é da ordem de 10^{-8} s. Alguns decaimentos podem ser bem mais lentos, sendo os estados excitados denominados neste caso de metastáveis. O tempo de vida médio pode ser então até da ordem de 10^{-3} s.) No processo de absorção estimulada, um fóton incidente de freqüência ν, de um campo eletromagnético aplicado ao átomo, estimula o átomo a fazer uma transição do estado de energia inferior para o superior, sendo o fóton absorvido pelo átomo. No processo de emissão estimulada, um fóton incidente de freqüência ν estimula o átomo a fazer uma transição do estado de energia mais alta para o de menor energia; o átomo retorna ao estado de energia mais baixa e dois fótons de mesma freqüência, o incidente e o emitido, emergem.

O processo de absorção e emissão estimuladas de energia eletromagnética por sistemas quantizados pode ser considerado como o análogo da emissão e absorção de energia mecânica por um sistema ressonante clássico sobre o qual atua uma força periódica mecânica de mesma freqüência do que a freqüência natural do sistema. Num sistema mecânico desse tipo, energia pode ser absorvida ou retirada, dependendo das fases relativas do movimento do sistema e da força externa. O pro-

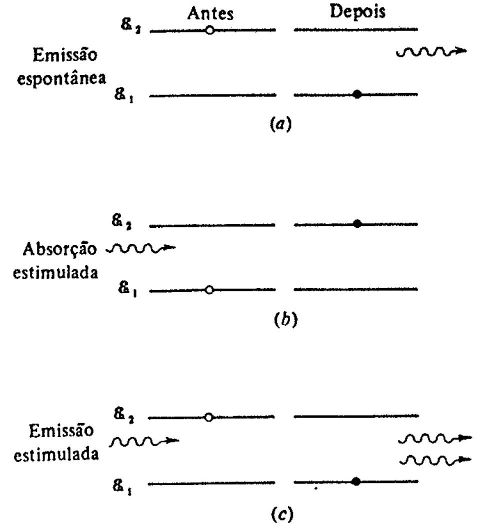


FIGURA 11-6. Ilustração do (a) processo de emissão espontânea, (b) processo de absorção estimulada e (c) processo de emissão estimulada, para dois estados de energia de um átomo.

cesso de emissão espontânea, porém, é um efeito eminentemente quântico. Como foi discutido na seção 8-7, a eletrodinâmica quântica mostra que existem flutuações no campo eletromagnético. Por causa da energia de ponto zero do campo eletromagnético, essas flutuações ocorrem mesmo quando classicamente não existe campo aplicado. São essas flutuações que induzem a emissão espontânea de radiação dos átomos em estados excitados. Todos os três processos são, portanto, resultado da interação da radiação com o átomo.

Vamos mostrar agora como estes três processos estão relacionados quantitativamente. Seja $\rho(\nu)$ a densidade de energia espectral da radiação eletromagnética aplicada ao átomo. Suponha que existem n_1 átomos no estado de energia $\mathcal{E}_1$ e n_2 outros no estado de energia $\mathcal{E}_2$, onde $\mathcal{E}_2 > \mathcal{E}_1$. A probabilidade por átomo e por unidade de tempo, ou taxa de transição por átomo, de que um átomo no estado 1 faça uma transição para o estado 2 (absorção estimulada) será obviamente proporcional à densidade de energia $\rho(\nu)$ da radiação aplicada, na freqüência $\nu = (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)/h$. Na seção 8-7 argumentamos e mostramos que a taxa de transição para emissão estimulada também é proporcional à $\rho(\nu)$. Mas, também como explicamos na seção 8-7, a taxa de transição para emissão espontânea não contém $\rho(\nu)$, porque esse processo não envolve o campo eletromagnético aplicado.

As taxas de transição dependem também das características detalhadas dos estados atômicos 1 e 2 através do elemento de matriz do momento de dipolo elétrico (8-42). A probabilidade por unidade de tempo para uma transição do estado 1 ao estado 2 pode assim ser escrita como

$$R_{1\to 2} = B_{12}\rho(\nu) \tag{11-33}$$

onde B_{12} é um coeficiente que inclui a dependência nas características dos estados 1 e 2. A probabilidade total por unidade de tempo de que um átomo no estado 2 fará uma transição

para o estado 1 é a soma de dois termos, a probabilidade por unidade de tempo A_{21} de emissão espontânea e a probabilidade por unidade de tempo $B_{21}\rho(\nu)$ de emissão estimulada. Aqui também, A_{21} e B_{21} são coeficientes cujos valores dependem das características dos estados 1 e 2, através dos elementos de matriz apropriados. Assim

$$R_{2\to 1} = A_{21} + B_{21}\rho(\nu) \tag{11-34}$$

Observe mais uma vez que a emissão espontânea ocorre com uma taxa independente de $\rho(\nu)$, enquanto que a emissão estimulada ocorre numa taxa proporcional a $\rho(\nu)$.

Se considerarmos agora que os n_1 átomos no estado 1 e os n_2 átomos no estado 2 do sistema estão em equilíbrio térmico à temperatura T com o campo de radiação de densidade de energia $\rho(\nu)$, então a taxa total de absorção do sistema $n_1R_{1\to 2}$ e a taxa total de emissão $n_2R_{2\to 1}$ devem ser iguais, como em (11-4). Isto é

$$n_1R_{1\to 2} = n_2R_{2\to 1} \tag{11-35}$$

Teremos então

$$n_1B_{12}\rho(\nu) = n_2[A_{21} + B_{21}\rho(\nu)]$$

Explicitando $\rho(\nu)$ nesta equação obtemos

$$\rho(\nu) = \frac{\dfrac{A_{21}}{B_{21}}}{\dfrac{n_1}{n_2}\dfrac{B_{12}}{B_{21}} - 1} \tag{11-36}$$

Suporemos agora que podemos usar o fator de Boltzmann (11-32), com $h\nu = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1$, para obter

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{(\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)/kT} = e^{h\nu/kT}$$

e com isto (11-36) se escreve

$$\rho(\nu) = \frac{\dfrac{A_{21}}{B_{21}}}{\dfrac{B_{12}}{B_{21}}e^{h\nu/kT} - 1} \tag{11-37}$$

Esta equação, fornecendo a densidade de energia espectral de radiação de freqüência ν que está em equilíbrio térmico à temperatura T com átomos de energias $\mathcal{E}_1$ e $\mathcal{E}_2$, deve ser consistente com o espectro de radiação do corpo negro de Planck, (1-27)

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}\right)$$

Concluímos daí que

$$\frac{B_{12}}{B_{21}} = 1 \tag{11-38}$$

e

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \tag{11-39}$$

Estes resultados foram obtidos pela primeira vez por Einstein em 1917 e são por isso denominados *coeficientes A e B de Einstein*. Observe que esse raciocínio não fornece os valores dos coeficientes, mas simplesmente a razão entre eles. Todavia, se determinarmos o coeficiente A_{21} de emissão espontânea a partir da mecânica quântica, usando as técnicas da seção 8-7, obteremos então os demais coeficientes usando essas fórmulas.

Mas existem outras considerações físicas a serem feitas aqui. Primeiramente, encontramos com (11-38) que os coeficientes de emissão estimulada e absorção estimulada são iguais. Em seguida, vimos que a razão entre o coeficiente de emissão espontânea e o coeficiente de emissão estimulada varia com a freqüência em ν^3 (11-39). Isso significa, por exemplo, que quanto maior for a diferença de energia entre os dois estados, maior será a probabilidade de emissão espontânea comparada com a emissão estimulada. A equação (8-43) mostra que ν^3 aparece nessa razão porque o próprio A_{21} é proporcional a ν^3. Um outro resultado ainda, é que podemos obter a razão entre a probabilidade A_{21} de emissão espontânea e a probabilidade $B_{21}(\nu)$ de emissão estimulada, explicitamente

$$\frac{A_{21}}{B_{21}\rho(\nu)} = e^{h\nu/kT} - 1 \tag{11-40}$$

Isto mostra que, para átomos em equilíbrio térmico com a radiação, a emissão espontânea é muito mais provável do que a emissão estimulada se $h\nu \gg kT$. Como essa condição se aplica a transições eletrônicas tanto em átomos como em moléculas, a emissão estimulada pode ser desprezada em tais transições. A emissão estimulada pode, no entanto, ser significativa se $h\nu \simeq kT$ e pode ser preponderante se $h\nu \ll kT$, condição que se aplica, à temperatura ambiente, a transições atômicas na região de microondas do espectro, onde ν é relativamente pequena.

Estamos em condição, agora, de entender o conceito que está por trás de lasers e masers. Em geral, a razão entre a taxa de emissão e a taxa de absorção pode ser escrita como $n_2R_{2\to 1}/n_1R_{1\to 2}$ ou

$$\frac{\text{taxa de emissão}}{\text{taxa de absorção}} = \frac{n_2A_{21} + n_2B_{21}\rho(\nu)}{n_1B_{12}\rho(\nu)}$$

$$= \left[1 + \frac{A_{21}}{B_{21}\rho(\nu)}\right]\frac{n_2}{n_1} \tag{11-41}$$

Se os estados de energia são tais que $\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 \ll kT$, ou $h\nu \ll kT$, (11-40) mostra que podemos desprezar o segundo termo no parênteses, muito pequeno diante de um e obtemos então

$$\frac{\text{taxa de emissão}}{\text{taxa de absorção}} \simeq \frac{n_2}{n_1} \tag{11-42}$$

Este resultado é geral, na medida em que não supusemos a existência de uma situação de equilíbrio. No caso de equilíbrio térmico, quando o fator de Boltzmann se aplica, esperamos que $n_2 < n_1$. Mas em situações fora do equilíbrio, qualquer razão é em princípio possível. Se então tivermos um meio de inverter a população normal dos estados de forma que $n_2 > n_1$, a emissão será maior do que a taxa de absorção. Isto significa que a radiação aplicada de freqüência $\nu = (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)/h$ terá sua intensidade *amplificada* pelo processo de interação, saindo muito mais radiação do que entra. É claro que um tal processo reduzirá a população do estado superior até que o equilíbrio se restabeleça. Para manter o processo é necessário usar algum método para conservar a *inversão da população* dos estados. Os dispositivos que realizam isto são chamados lasers ou masers, dependendo da região do espectro eletromagnético em que operam. Deve-se injetar energia no sistema, mais freqüentemente por um método, a ser descrito mais tarde, denominado *bombeamento ótico* e a saída é um feixe de radiação intenso, coerente e monocromático, como passaremos a explicar.

Nas fontes de luz atômicas comuns existe uma relação aleatória entre as fases dos fótons emitidos por átomos diferentes de forma que a radiação resultante é incoerente. A razão disso é a inexistência de uma correlação entre os instantes em que os átomos transicionam. Nas fontes de luz de lasers, por outro lado, os átomos irradiam em fase com a radiação incidente porque suas oscilações de carga estão em fase com a radiação. Como um laser a radiação induzida é um feixe paralelo e coerente formado pela reflexão entre as extremidades de uma célula ressonante, os fótons emitidos estarão todos em fase e agindo *coerentemente*. A intensidade resultante, que é o quadrado das amplitudes combinadas construtivamente, é conseqüentemente alta. Os estados entre os quais se dão as transições são um estado superior metastável, cujo tempo de vida relativamente longo permite que seja altamente populado e o estado fundamental inferior, de tempo de vida infinitamente longo. Do princípio de incerteza $\Delta E\,\Delta t \simeq h$, Δt sendo o longo tempo de vida do estado superior, concluímos que a incerteza na diferença de energia entre os estados é pequena e a freqüência da radiação emitida é altamente *monocromática*. Nos dispositivos práticos, o feixe também é *unidirecional*, a propriedade de coerência permitindo obter uma quase perfeita colimação ou focalização. Isto reforça ainda mais a concentração de densidade de energia. Uma indicação da concentração de energia num feixe de laser é dada pelo fato de que um laser com potência menor do que uma lâmpada comum de iluminação pode fazer um buraco numa placa de metal.

Num laser de estado sólido que opera com um cristal de rubi, alguns átomos de Al nas moléculas de Al_2O_3 são substituídos por átomos de Cr. Essas "impurezas" atômicas de Cr explicam a ação do laser. Na figura 11-7 mostramos uma versão simplificada do esquema de níveis de energia do cromo. (O nível mais alto é na verdade um multiplete.) O nível de energia $\mathcal{E}_1$ é o estado fundamental e o nível de energia $\mathcal{E}_3$ é o estado de energia mais alta instável com um tempo de vida curta ($\simeq 10^{-8}$ s), sendo a diferença de energia $\mathcal{E}_3 - \mathcal{E}_1$ correspondente a um comprimento de onda da ordem de 5500 Å. O nível $\mathcal{E}_2$ corresponde a um estado excitado intermediário, metastável, cujo tempo de vida num decaimento espontâneo é de cerca de 3×10^{-3} s. Se os átomos de cromo estiverem em equilíbrio térmico a população dos estados será tal que $n_3 < n_2 < n_1$. "Bombeando" com radiação de 5500 Å do comprimento de onda, estimula-se a absorção de fótons pelos átomos de Cr no estado fundamental, aumentando assim a população do estado de energia $\mathcal{E}_3$ e despopulando o estado de energia $\mathcal{E}_1$. Emissão espontânea, trazendo átomos do estado 3 ao estado 2, reforça a ocupação deste estado que tem tempo de vida relativamente longo. O resultado desse bombeamento ótico é o aumento de n_2 e a diminuição de n_1, de forma que $n_2 > n_1$ e aparece assim uma inversão de população. Quando um

átomo transiciona do estado 2 ao estado 1, o fóton emitido, de comprimento de onda 6943 Å, vai estimular novas transições. A emissão estimulada vai dominar a absorção estimulada (porque $n_2 > n_1$) e a produção de fótons de comprimento de onda 6943 Å será muito reforçada. Obtém-se um feixe coerente monocromático intensificado.

Na prática, o laser de rubi é um bastão cilíndrico com extremidades oticamente planas, paralelas e refletoras, uma delas sendo só parcialmente refletora, como aparece na figura 11-7. Os fótons emitidos que não se deslocam ao longo do eixo escapam pelos lados antes de serem capazes de estimular muitas emissões. Mas os fótons que se movem exatamente na direção do eixo são refletidos várias vezes e são capazes de estimular emissões repetidamente. Assim o número de fótons cresce rapidamente e os que escapam pela extremidade parcialmente refletora produzem um feixe unidirecional de grande intensidade e comprimento de onda altamente definido.

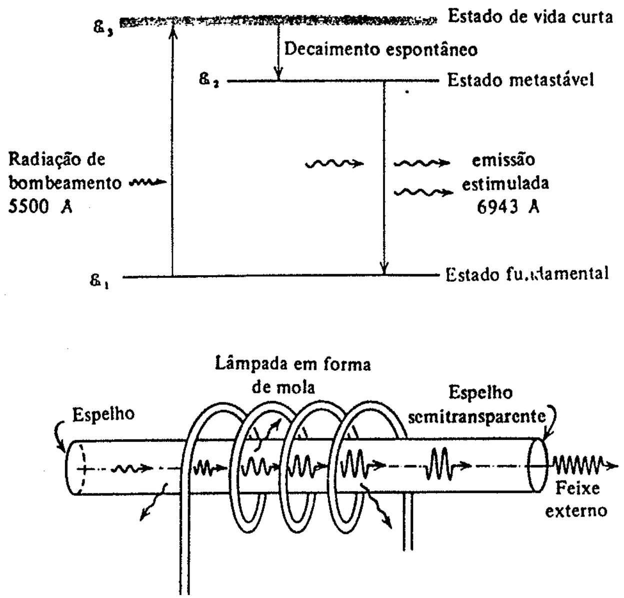


FIGURA 11-7. *Em cima*: Os níveis de energia dos átomos de cromo que são relevantes para a compreensão do laser de rubi. O estado 3 é muito largo em energia (ΔE grande) porque tem vida curta (Δt pequeno). O estado 2 é muito estreito (ΔE pequeno) porque tem vida longa (Δt grande). O bombeamento ótico leva os átomos do estado fundamental 1 para o estado excitado 3, a largura do último facilitando o processo. Um decaimento espontâneo ocorre então para o estado 2, a energia liberada se transforma em geral em energia mecânica no cristal de rubi em vez de radiação de fótons. Finalmente, o estado 2 decai para o estado fundamental, ou através de emissão espontânea ou através de emissão estimulada devida a fótons de outras transições do mesmo tipo. Como o estado 2 é muito estreito e o estado fundamental é infinitamente estreito, essa radiação será extremamente monocromática. *Embaixo*: Um esquema do laser de rubi, evidenciando a lâmpada de bombeamento ótico, a saída dos fótons que não se movem axialmente, o crescimento do número de fótons que se deslocam na direção do eixo e que são repetidamente refletidos estimulando mais emissões e finalmente a fração de fótons axiais que escapam pelo espelho semitransparente de uma das extremidades.

Essa descrição lembra a conclusão da seção 11-2 de que n bósons que já se encontram num estado quântico vão reforçar a probabilidade para que um outro se junte a eles por um fator de $(1 + n)$. A conclusão se aplica aos fótons nos estados quânticos do bastão cilíndrico, pois fótons são bósons. É possível desenvolver a teoria básica do laser pela aplicação da distribuição de Bose aos estados quânticos do fotons, em vez de aplicar a distribuição de Boltzmann aos estados quânticos dos átomos, como foi feito acima. Mas os dois tratamentos são relacionados (como é de se esperar pois levam ao mesmo resultado) porque a densidade de energia $\rho(\nu)$ de (11-34) é proporcional ao número n de fótons num estado de energia $h\nu$ de maneira que essa equação é muito semelhante às equações de reforço, (11-10) ou (11-11), que utilizamos ao deduzir a distribuição de Bose. Além do mais, (11-35) é idêntica à condição (11-14) de equilíbrio térmico utilizada na dedução da distribuição de Bose.

De maneira geral, um laser é um dispositivo onde um material é preparado para que o mais alto de dois níveis de energia seja mais densamente populado do que o nível de energia mais baixo, e o material é fechado numa cavidade ressonante de resposta rápida. O sistema produz radiação coerente nas freqüências comuns da cavidade e da diferença de energia entre os níveis. Existe atualmente uma vasta variedade de lasers – lasers de gás, lasers líquidos e de estado sólido – cobrindo várias regiões do espectro eletromagnético. A natureza coerente e intensa da radiação por eles produzida levou a um número crescente de aplicações em campos tais como rádioastronomia, espectroscopia de microonda, fotografia, biofísica e comunicações.

11-8 O GÁS DE FÓTONS

Nesta seção, começaremos a estudar aplicações da distribuição de Bose. A primeira será a dedução do espectro de radiação da cavidade de um corpo negro obtida por Planck, onde os fótons em equilíbrio térmico com as paredes da cavidade à temperatura T são tratados como um gás de fótons governados pela distribuição de Bose. Segundo (11-27), essa distribuição se escreve

$$n(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\mathcal{E}/kT} - 1}$$

A discussão que segue a (11-22) mostra que o valor do parâmetro α é especificado pelo número total de partículas contido no sistema governado pela distribuição. Mas, para o caso em questão, o número total de partículas do sistema não é constante. Um fóton pode ser totalmente absorvido quando ele bate na parede da cavidade, ou a parede quente pode, em outro instante qualquer, emitir um novo fóton. Assim, para um sistema de fótons, a distribuição não pode conter o termo e^{α}. Isto é, *a distribuição de Bose para fótons* (ou outros bósons que podem ser criados ou destruídos dentro do sistema) deve ter a forma

$$n(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\mathcal{E}/kT} - 1} \qquad (11\text{-}43)$$

O número de partículas no sistema especificou de fato o valor de α: como o número varia é necessário que $\alpha = 0$, e então $e^{\alpha} = 1$. A confirmação da validade dessa argumentação será obtida adiante.

Se $N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$ for o número de estados quânticos para fótons na cavidade, no intervalo de energia de $\mathcal{E}$ a $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$, e $n(\mathcal{E})$ sendo o número provável de fótons por estado quântico, o pro-

duto $n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$ dará o número de fótons no intervalo de energia. Contudo, $N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$ para a radiação confinada numa cavidade já foi calculado por argumentos geométricos no exemplo 1-3, embora a linguagem então seja diferente da que estamos empregando agora: lá falamos de radiação como ondas e aqui falamos da radiação em termos de partículas (fótons). Encontramos lá

$$N(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2\,d\nu$$

onde V é o volume da cavidade e ν é a freqüência da onda contida na cavidade. Usando a relação familiar $\mathcal{E} = h\nu$ para a energia do fóton associado, encontraremos aqui, depois de multiplicar e dividir os termos $\nu^2\,d\nu$ por h^3,

$$N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E} = \frac{8\pi V}{c^3}\frac{\mathcal{E}^2\,d\mathcal{E}}{h^2} \qquad (11\text{-}44)$$

Fazendo o produto dessa expressão por $n(\mathcal{E})$, multiplicando pela energia $\mathcal{E}$ associada a cada fóton e então dividindo pelo volume V da cavidade, teremos

$$\rho_T(\mathcal{E})\,d\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})d\mathcal{E}}{V} = \frac{8\pi\mathcal{E}^3\,d\mathcal{E}}{c^3h^3(e^{\mathcal{E}/kT}-1)}$$

onde $\rho_T(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$ é a energia por unidade de volume no intervalo de energia de $\mathcal{E}$ a $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$. O espectro de Planck surge imediatamente ao usarmos a relação $\mathcal{E} = h\nu$ para exprimir $\mathcal{E}$ em termos de ν. Assim

$$\rho_T(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}h\nu \qquad (11\text{-}45)$$

A equação (11-45) é idêntica a (1-27), obtida no Capítulo 1 e verificada experimentalmente. Observe que essa verificação confirma a validade da distribuição de Bose para fótons (11-43). Na dedução de Planck, a radiação é um conjunto de ondas confinadas na cavidade. Cada uma dessas ondas estacionárias é um modo de vibração que é distinguível de todos os outros, como no caso dos modos de vibração da rede no modelo de Debye, e portanto é válido aplicar a distribuição de Boltzmann. Na dedução atual, a radiação na cavidade é um conjunto de partículas indistinguíveis, fótons, para os quais se deve aplicar a distribuição de Bose.

11-9 O GÁS DE FÔNONS

Fomos capazes de utilizar a dualidade onda-partícula para radiação eletromagnética ao deduzirmos a distribuição de radiação termicamente excitada numa cavidade tanto com uma descrição de onda como com uma descrição de partícula. Analogamente, a distribuição de vibrações elásticas excitadas termicamente num sólido pode ser deduzida aplicando-se a dualidade onda-partícula para radiação acústica. Assim como os fótons são os "quanta" de radiação eletromagnética, os *fônons* são os "quanta" de *radiação acústica*. Assim como os fótons são emitidos e absorvidos pelas vibrações dos átomos nas paredes das cavidades, os fônons são emitidos e absorvidos pelos átomos vibrando em torno dos pontos da rede cristalina num sólido. As fontes dos dois tipos de radiação são quantizadas de forma que as perdas ou ganhos de energia são discretos. A quantidade de energia transferida de forma discreta através do sistema tem um valor igual a $h\nu$, onde ν é a freqüência das vibrações acústicas para fônons e das vibrações eletromagnéticas para fótons. Analogamente aos fótons cujo número não é fixo ou conservado, também o número de fônons não se conserva ou permanece fixo. A distribuição de Bose com $\alpha = 0$, isto é, (11-43), se aplica a fônons e fótons. Existem, é claro, diferenças entre os fônons e os fótons. Os fótons, por exemplo, se propagam no vácuo enquanto que os fônons se propagam através da rede cristalina. Isso leva a relações energia-momento diferentes, assunto ao qual retornaremos num capítulo posterior.

A fórmula do calor específico de Debye pode ser deduzida a partir de uma descrição de fônons regida por uma distribuição de Bose de forma análoga à dedução da fórmula do espectro de Planck feita usando-se a distribuição de Bose para fótons. Isto é, a dualidade onda-partícula para radiação acústica pode ser usada como antes usou-se a dualidade onda-partícula para a radiação eletromagnética. Não reproduziremos aqui o cálculo com fônons porque ele é totalmente análogo ao cálculo feito com fótons e não leva a nenhum resultado novo. O sólido contém um *gás de fônons* assim como a cavidade continha um gás de fótons.

11-10 A CONDENSAÇÃO DE BOSE E O HÉLIO LÍQUIDO

Vamos exemplificar aqui uma aplicação da distribuição de Bose a um gás ideal para comparar os comportamentos quânticos e clássicos de um gás. Como aplicação prática vamos considerar as notáveis propriedades do hélio líquido.

A forma geral da distribuição de Bose é

$$n(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\alpha}e^{\mathcal{E}/kT}-1} \qquad (11\text{-}46)$$

Para aplicar esta fórmula a bósons cujo número total $\mathcal{N}$ num dado sistema permanece fixo, devemos determinar o parâmetro α. Isto é feito impondo-se

$$\mathcal{N} = \int_0^\infty n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$$

onde $N(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ é o número de estados quânticos do sistema no intervalo de energia entre $\mathcal{E}$ e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ e $n(\mathcal{E})$ é o número de bósons por estado quântico, e a integral é simplesmente o número total $\mathcal{N}$. Usando (11-46) teremos

$$\mathcal{N} = \int_0^\infty \frac{N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}}{e^{\alpha}e^{\mathcal{E}/kT}-1} \qquad (11\text{-}47)$$

Para prosseguir, teremos de determinar $N(\mathcal{E})d\mathcal{E}$, o número de estados no intervalo de energia entre $\mathcal{E}$ e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$, para um gás ideal. Suponha que as partículas de gás se encontram num cubo de lado a. A energia potencial de uma partícula numa caixa tridimensional desse tipo é a de um poço quadrado tridimensional infinito. A equação de Schroedinger para um poço de potencial quadrado infinito e unidimensional foi resolvida na seção 6-8, levando a energias permitidas $\mathcal{E}_n = (h^2/8ma^2)n^2$. Por uma simples extensão do cálculo encontra-se que as energias $\mathcal{E}$ permitidas para um poço tridimensional são

$$\mathcal{E} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad (11\text{-}48)$$

onde os números quânticos n_x, n_y e n_z são inteiros positivos. O número de estados num intervalo de energia dado pode ser obtido marcando-se os estados permitidos num espaço definido pelos eixos n_x, n_y e n_z (que serão pontos de coordenadas positivas n_x, n_y e n_z) e contando-os. Fizemos isso, num contexto diferente, para o cálculo do exemplo 1-3. Nessa ocasião definimos $r = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ e encontramos em (1-15) que o número de estados para r entre r e $r + dr$ era

$$N(r)\,dr = \frac{\pi r^2\,dr}{2}$$

O mesmo ocorre aqui. Traduziremos isso na forma desejada aqui, $N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$, usando (11-48) para escrever

$$\mathcal{E} = \frac{h^2}{8ma^2}r^2$$

e tomando esta equação e sua diferencial para calcular

$$\frac{\pi r^2\,dr}{2} = \frac{\pi}{4}\left(\frac{h^2}{8ma^2}\right)^{-3/2}\mathcal{E}^{1/2}\,d\mathcal{E} = \frac{4\pi a^3}{h^3}(2m^3)^{1/2}\,\mathcal{E}^{1/2}\,d\mathcal{E}$$

O número de estados quando $\mathcal{E}$ se situa entre $\mathcal{E}$ e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ será então

$$N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E} = \frac{4\pi V}{h^3}(2m^3)^{1/2}\,\mathcal{E}^{1/2}\,d\mathcal{E} \qquad (11\text{-}49)$$

sendo $V = a^3$, o volume da caixa.

Se combinarmos este resultado com (11-47) e integrarmos obteremos

$$\mathcal{N} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}\,V}{h^3}e^{-\alpha}\left(1 + \frac{1}{2^{3/2}}e^{-\alpha} + \frac{1}{3^{3/2}}e^{-2\alpha} + \cdots\right)$$

Para simplificar o aspecto dessa equação, façamos $e^{-\alpha} = A$ para que possamos escrever

$$\mathcal{N} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}\,V}{h^3}A\left(1 + \frac{1}{2^{3/2}}A + \frac{1}{3^{3/2}}A^2 + \cdots\right) \qquad (11\text{-}50)$$

Para valores grandes da massa m e altas temperaturas T, A deverá ser muito pequeno já que $\mathcal{N}$ é fixo. Nesse caso, os termos maiores do que a primeira potência em A podem ser desprezados. Mas valores grandes de m e altas temperaturas devem corresponder à região clássica. De fato, verificamos que o primeiro termo fornece o resultado clássico de Boltzmann

$$\mathcal{N} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}\,V}{h^3}A$$

ou

$$A = \frac{\mathcal{N}h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}\,V} = e^{-\alpha} \qquad (11\text{-}51)$$

Observe que $A = e^{-\alpha}$ é proporcional à $\mathcal{N}$, como no resultado de Boltzmann para um sistema de osciladores clássicos discutido em seguida a (11-23). Observe também que concluímos aqui que como $\mathcal{N}$ é fixo, α deve ser muito grande (pois, A é muito pequeno), o oposto de nossa conclusão de que α seria zero para um sistema de bósons no qual $\mathcal{N}$ varia.

Se calcularmos agora a energia total E de um gás ideal de

$$E = \int_0^\infty \mathcal{E}_n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$$

obteremos

$$E = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V\left(\frac{3}{2}kT\right)A\left(1 + \frac{1}{2^{5/2}}A + \frac{1}{3^{5/2}}A^2 + \cdots\right) \qquad (11\text{-}52)$$

Mais uma vez o resultado clássico aparece para valores muito pequenos de A. Desprezando termos além da primeira potência em A e usando (11-51), teremos $E = (3/2)\mathcal{N}kT$. Isso corresponde a um valor médio de energia por partícula $E/\mathcal{N}$ igual a $(3/2)\,kT$, que é o resultado da equipartição clássica da energia para um movimento de translação tridimensional. O resultado geral de Bose para a energia média por partícula, obtido dividindo-se (11-52) por (11-50), é, ao se considerar termos até A^2,

$$\bar{E} = \frac{E}{\mathcal{N}} = \frac{3}{2}kT\left[1 - \frac{1}{2^{5/2}}\frac{\mathcal{N}h^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}}\right] \qquad (11\text{-}53)$$

O termo que se segue a 1 na expressão em parênteses de (11-53) corresponde ao desvio do gás de Bose do comportamento de um gás clássico. Isto é algumas vezes chamado de *efeito de degenerescência*. (Esse efeito de degenerescência, ou degenerescência do gás, não está relacionado com a degenerescência que descreve diferentes estados quânticos com a mesma energia.) A equação (11-53), que despreza termos de ordem mais elevada, pertence ao caso de degenerescência fraca. Note que o termo de degenerescência é *negativo*, de modo que a energia média por partícula é menor para um gás de bósons do que para um gás clássico. Isso corresponde aos resultados obtidos anteriormente onde encontramos uma maior probabilidade para que duas partículas estejam num mesmo estado de energia na distribuição de Bose do que na distribuição de Boltzmann, os estados de energia mais baixa sendo conseqüentemente mais ocupados no gás de Bose do que no gás clássico. Fisicamente isto se manifesta, por exemplo, por uma pressão do gás menor (momento médio menor) à mesma temperatura num gás de Bose do que num gás clássico.

EXEMPLO 11-4

Sempre que a distância média entre partículas for comparável ou menor do que o comprimento de onda de de Broglie associado às partículas, a uma dada temperatura, devemos esperar observar efeitos ondulatórios, isto é, efeitos quânticos, num sistema de partículas. Mostre que esse critério leva à exigência de que

o termo de degenerescência $\mathcal{N}h^3/V(2\pi mkT)^{3/2}$ não seja desprezível diante de 1 se se quiser observar desvios do comportamento clássico.

O comprimento de onda de de Broglie de uma partícula é $\lambda = h/p$. Num gás em equilíbrio à temperatura T a energia cinética média vale $(3/2)kT$ de modo que $p = \sqrt{2mK} = \sqrt{3mkT}$. Assim

$$\lambda = \frac{h}{(3mkT)^{1/2}}$$

Se o volume do gás for V e se existirem $\mathcal{N}$ átomos de gás, o volume por partícula $V/\mathcal{N}$ pode ser escrito como d^3, onde d é a separação interatômica média. Portanto

$$d = \left(\frac{V}{\mathcal{N}}\right)^{1/3}$$

Sendo $\lambda \geqslant d$, esperamos que os efeitos ondulatórios sejam importantes. Isto impõe

$$\frac{h}{(3mkT)^{1/2}} \geqslant \left(\frac{V}{\mathcal{N}}\right)^{1/3}$$

ou elevando ao cubo ambos os membros

$$\frac{h^3}{(3mkT)^{3/2}} \geqslant \frac{V}{\mathcal{N}}$$

o que pode ser escrito

$$\frac{\mathcal{N}h^3}{V(3mkT)^{3/2}} \geqslant 1$$

Portanto, $\mathcal{N}h^3/V(2\pi mkT)^{3/2}$ deverá ser superior a cerca de 1/3 e o termo diferente de 1 na parte entre parênteses de (11-53) deverá ser superior a cerca de 1/16 para satisfazer nosso critério. ▲

Em que circunstâncias poderemos detectar o efeito de degenerescência experimentalmente? O termo de degenerescência é desprezível para a maioria dos gases, assumindo um valor em torno de 10^{-5}, e assim a distribuição de Boltzmann se aplica quase universalmente a eles. Note que o termo de degenerescência, $\mathcal{N}h^3/V(2\pi mkT)^{3/2}$, torna-se mais significativo quanto menor for a massa m, quanto menor for a temperatura T e quanto maior for a densidade $\mathcal{N}/V$. Os gases de menor massa que obedecem a distribuição de Bose (momento angular de spin zero ou inteiro) são H_2 e He. Se prepararmos um desses gases para que se encontre com densidade alta e temperatura baixa levaremos os mesmos a ficarem próximos de seus pontos de condensação. Por essa razão, e outra que mencionaremos adiante, o efeito de degenerescência é às vezes denominado *condensação de Bose*. Para H_2 o termo de degenerescência no seu ponto normal de condensação é menor do que 1/100, enquanto que para o He próximo de seu ponto de condensação (4,2 K) o termo de degenerescência é cerca de 1/7. Assim, deveremos observar mais facilmente efeitos apreciáveis no hélio. A teoria será uma simples aproximação nesse caso, pois, para densidades tão elevadas o gás se comporta como um gás real de partículas que interagem e não como um gás ideal de partículas que não interagem. E, de fato, na fase líquida ou condensada observa-se no hélio os mais notáveis efeitos não clássicos. Vamos descrever tais fenômenos a seguir.

O gás hélio comum é composto quase exclusivamente de átomos neutros do isótopo He^4. O momento angular de spin de um átomo desse tipo é zero de modo que deve-se usar a distribuição de Bose no tratamento do mesmo. À pressão atmosférica normal o hélio gasoso se liquefaz a 4,18 K. Ele permanece líquido, isto é, não se solidifica, mesmo à temperatura do ze-

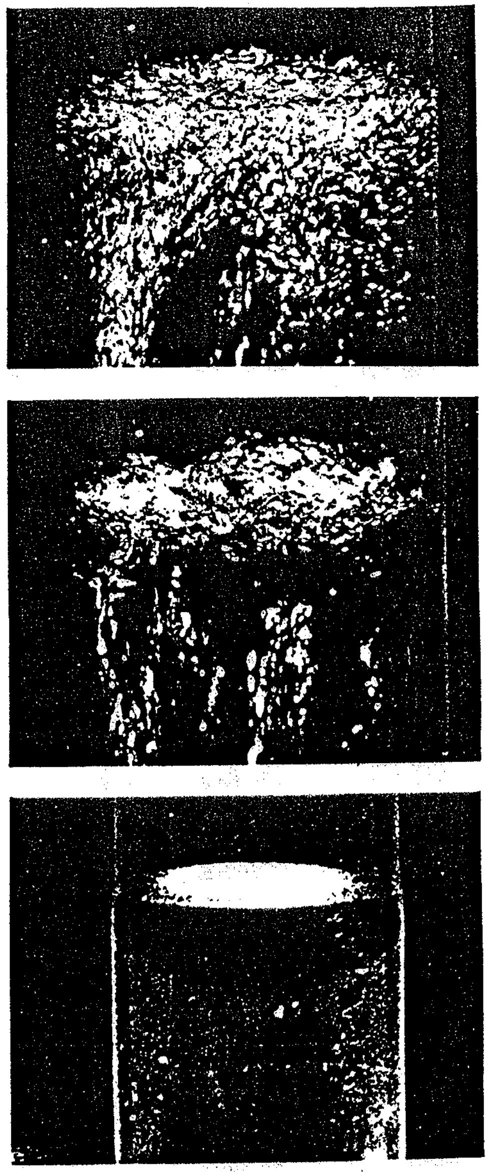


FIGURA 11-8. A transição do ponto λ no hélio líquido. Quando o hélio líquido é resfriado abaixo do seu ponto de ebulição normal de 4,2 K por evaporação, usando-se uma bomba de vácuo, ele ferve normalmente com pequenas bolhas. Ao sofrer a transição de fase de He I a He II no ponto λ, 2,18 K, ele ferve repentina e brevemente (veja as fotos *de cima* e *do meio*) e igualmente repentinamente pára de ferver (veja a foto *de baixo*). Abaixo desse ponto de transição o hélio líquido não ferve, mesmo continuando o bombeio, embora a evaporação e resfriamento continuem. (Cortesia de A. Leitner, do Rensselaer Polytechnic Institute)

ro absoluto se for resfriado sob uma pressão igual à sua própria pressão de vapor. (Para se solidificar o hélio é necessário pressurizar o líquido, sendo necessário cerca de 26 atmosferas de pressão a temperaturas próximas do zero absoluto.) Se bombeamos o vapor sobre o líquido, reduzindo a temperatura do hélio líquido, a 2,18 K observa-se uma mudança dramática de suas propriedades. A temperatura de 2,18 K é chamada de *ponto* λ porque o gráfico do calor específico medido em função da temperatura lembra a letra grega λ, com uma anomalia a 2,18 K. O hélio líquido é chamado He I quando se encontra acima dessa temperatura e He II quando abaixo. O He I é essencialmente um fluido clássico, seu comportamento sendo o usual, mas o He II contém uma componente *superfluida* que produz efeitos quânticos espetaculares em escala macroscópica, incluindo os seguintes:

1. Quando se diminui a temperatura do hélio líquido por evaporação, ao se bombear o vapor, o líquido ferve como um líquido normal. Quando, porém, o ponto λ é atingido e ultrapassado a ebulição cessa repentinamente. Embora a evaporação continue e tanto a temperatura quanto a pressão de vapor caiam, o líquido fica totalmente calmo sem o desprendimento de bolhas que caracteriza a ebulição normal (veja a figura 11-8). Isto se explica pelo fato de que o calor pode ser conduzido para fora do líquido praticamente sem resistência, porque a condutividade térmica aumenta por um fator de cerca de um milhão, abaixo do ponto λ.

2. Podemos determinar a viscosidade do hélio líquido medindo seu fluxo através de um capilar fino. No ponto λ, o valor medido da viscosidade cai por um fator de cerca de um milhão.

3. O mais espetacular e pouco usual é a habilidade do hélio líquido, abaixo do ponto λ, de deslizar como um filme fino ao longo das paredes de seu recipiente, como aparece mostrado na figura 11-9. A velocidade desse movimento ordenado de massa pode atingir 30 cm ou mais por segundo. O efeito envolve inicialmente a absorção de hélio em toda a superfície do recipiente frio, formando um filme fino. O filme então age como um sifão através do qual o líquido flui com quase nenhum viscosidade.

K. Mendelssohn escreveu a respeito do fluxo do filme como segue:

> "Se o becher for retirado do banho, seu nível descerá até atingir o nível do banho. Se o bécher for completamente retirado, o nível continuará a diminuir e pequenas gotas de hélio se formam no fundo do bécher, caindo de volta no banho. Isto é o tipo de coisa que faz o observador olhar duas vezes e esfregar os olhos perguntando-se se é verdade. Lembro-me a noite em que observamos pela primeira vez essa transferência por filme. Já era bem após o jantar e procuramos pelo prédio e finalmente encontramos dois físicos nucleares trabalhando ainda. Quando eles também viram as gotas ficamos felizes".

Todas as propriedades do He II indicam que ele possui um alto grau de ordem. Por exemplo, a quase completa ausência de viscosidade significa que, ao fluir, o He II não desenvolve a turbulência em pequena escala que produz a perda de energia por fricção responsável pela viscosidade dos líquidos comuns. A ordem é imposta pelo fator de aumento $(1 + n)$ encontrado freqüentemente ao estudarmos o comportamento de baixa energia de um sistema de bósons. Quando a temperatura torna-se suficientemente baixa para permiti-lo, todos os átomos de hélio do sistema tendem a condensar-se no mesmo estado quântico de energia mais baixa. A componente superfluida, cuja concentração se aproxima rapidamente de 100% quando a temperatura desce abaixo do ponto λ, é formada pelos átomos que se encontram nesse estado quântico. À medida que todos os átomos vão para o mesmo estado microscópico ele torna-se *o* estado de todo o sistema macroscópico e este só pode se comportar de forma totalmente ordenada onde a ação de qualquer átomo está correlacionada com a ação dos demais. Essa tendência é extremamente pronunciada porque o fator $(1 + n)$ tem um valor muito grande se n for qualquer coisa como o número total de átomos no bécher de hélio líquido.

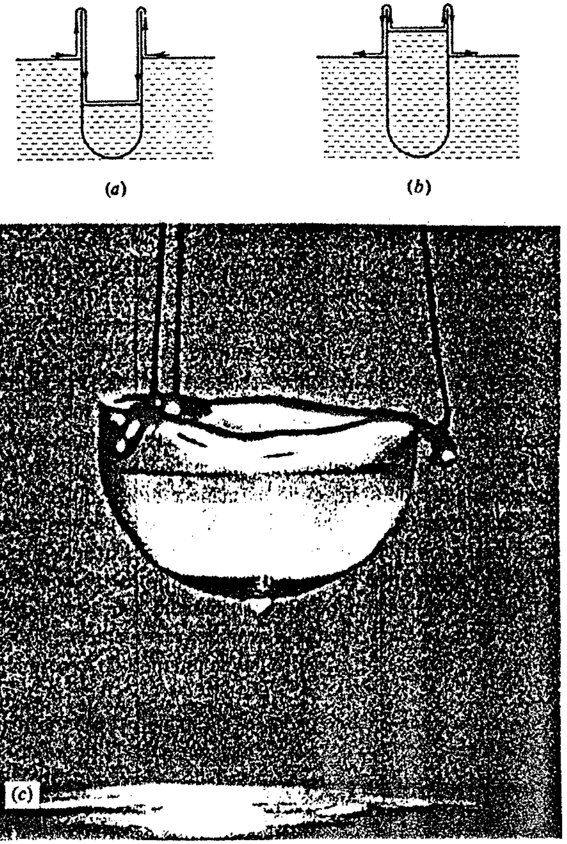


FIGURA 11-9. O movimento de deslizamento de um filme de He^4 líquido, abaixo da temperatura de transição, demonstra a superfluidez do He II. O comportamento do filme, sugerindo um fluxo de líquido através de um sifão, aparece esquematizado para níveis de líquido num recipiente (a) abaixo e (b) acima do nível do líquido no reservatório de hélio. (c) é a fotografia de um recipiente de vidro parcialmente cheio de He II líquido e suspenso por fios acima da superfície do mesmo líquido visto na parte inferior da figura. O He II sobe ao longo da parede interna, ultrapassa a borda e desce ao longo da parede externa na forma de um filme fino, formando uma gota no fundo externo do recipiente. Quando essa gota cai uma outra se forma e assim sucessivamente até que o recipiente esteja vazio. (Cortesia de A. Leitner, do Rensselaer Polytechnic Institute)

11-11 O GÁS DE ELÉTRONS LIVRES

Aqui e na próxima seção, aplicaremos a distribuição de Fermi a sistemas quânticos.

De forma análoga àquela usada para um gás de bósons, podemos deduzir o comportamento de um gás ideal de férmions. Com o mesmo grau de aproximação, encontramos, por exemplo, que a energia média por partícula é

$$\bar{E} = \frac{E}{\mathcal{N}} = \frac{3}{2}kT\left[1 + \frac{1}{2^{5/2}}\frac{\mathcal{N}h^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}}\right] \quad (11\text{-}54)$$

que é o resultado de Fermi correspondente ao resultado de Bose (11-53). O termo de degenerescência aqui (o segundo termo entre colchetes) é *positivo* de modo que a energia média por partícula é maior para um gás de Fermi do que para um gás clássico. Isto corresponde a uma probabilidade menor (estritamente nula) de encontrar duas partículas no mesmo estado quântico para a distribuição de Fermi do que para a distribuição de Boltzmann, os estados menos energéticos estando relativamente mais populados no gás clássico do que no gás de Fermi. Fisicamente, isto se manifesta através de uma pressão maior (momento médio maior) à mesma temperatura num *gás de Fermi* do que num gás clássico. Observe novamente que os resultados de Bose e Fermi se situam de um lado e do outro do resultado clássico.

Surge naturalmente a pergunta sobre um exemplo de gás de Fermi onde o efeito de degenerescência possa ser detectado. No Capítulo 15 encontraremos um exemplo nos nêutrons, e prótons, confinados em um núcleo. O gás hélio contendo somente o isótopo He^3 também obedece à distribuição de Fermi, como aliás todas as partículas com um número semi-inteiro ímpar para o momento angular de spin, e ele permanece no estado gasoso sem se condensar até uma temperatura suficientemente baixa onde o termo de degenerescência de (11-54) é detectável. Este isótopo é raro e difícil de ser obtido em grandes quantidades, mas o comportamento dos átomos de He^3 mostrou-se ser bem diferente do observado com os átomos de He^4, no sentido previsto pelas diferentes funções de distribuições aplicáveis a cada caso. Assim por exemplo, a pressão de vapor do He^3 líquido, a uma dada temperatura, é muito maior do que a do He^4 líquido. Na verdade é nesse fato que se baseia um método experimental de resfriamento até 0,02 K.

Será, entretanto, muito mais fácil detectar o efeito de degenerescência em férmions se pudermos obter um gás de *elétrons*. O termo de degenerescência pode ser escrito como $nh^3/(2\pi mkT)^{3/2}$, onde $n = \mathcal{N}/V$ é a densidade de partículas. Note que uma pequena massa m e uma grande densidade n podem aumentar a importância desse termo, de forma análoga a uma diminuição da temperatura T. Como a massa dos elétrons é vários milhares de vezes menor do que a dos átomos, o efeito de degenerescência deve ser detectável em elétrons mesmo a altas temperaturas. Num metal a densidade n de elétrons de condução também é muito grande, de modo que esses elétrons de condução num metal apresentam efeitos de degenerescência quântica. Permanece entretanto a dúvida se podemos considerar tais elétrons, mesmo aproximadamente, como constituindo um gás de elétrons livres, isto é, um gás ideal.

Num sólido cristalino a maioria dos elétrons atômicos estão ligados aos núcleos situados nos pontos da rede, mas se o sólido for um condutor metálico, os elétrons das camadas externas dos átomos estão relativamente livres de se mover ao longo do sólido. Esses são os *elétrons de condução*. Como a repulsão mútua entre eles é cancelada, em média, pelas atrações dos caroços atômicos, podemos considerar os elétrons de condução como partículas livres e tratá-los, com boa aproximação, como um gás ideal de elétrons (veja a figura 6-24). Na verdade podemos considerar o interior do sólido como uma região de potencial aproximadamente constante para esses elétrons com os limites do metal agindo como altas barreiras de potencial. O elétron se comporta então como uma partícula numa caixa cujos estados quânticos são conhecidos (veja seção 6-8).

Para determinar o número $N(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ de estados num intervalo de energia entre $\mathcal{E}$ e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ basta contar o número de ondas estacionárias, cada uma representando um estado definido de movimento, nesse intervalo de energia. Já fizemos esse cálculo antes para um gás ideal numa caixa, obtendo os resultados descritos por (11-49). Os resultados aqui são os mesmos, desde que

se leve em consideração as duas orientações possíveis do spin para um elétron que tem uma dada autofunção espacial. Isto é

$$N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E} = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}\mathcal{E}^{1/2}\,d\mathcal{E} \quad (11\text{-}55)$$

Multiplicando por $n(\mathcal{E})$, o número provável de elétrons por estado quântico, obtemos

$$n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E} = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}\frac{\mathcal{E}^{1/2}\,d\mathcal{E}}{e^{(\mathcal{E}-\mathcal{E}_F)/kT}+1} \qquad \mathcal{E}_F = -\alpha kT \quad (11\text{-}56)$$

Esta é a *distribuição de energia do gás de elétrons constituído pelos elétrons de condução num metal.*

Se supusermos que a temperatura é muito baixa (a rigor, $T = 0$) sabemos que todos os estados quânticos até a energia de Fermi $\mathcal{E}_F$ estão ocupados e que nenhum dos estados de maior energia estão populados. Nesse caso, o número total de elétrons livres será igual ao número total de estados distintos até a energia $\mathcal{E}_F$, e teremos um meio de calcular a energia de Fermi. Isto é

$$\mathcal{N} = \int_0^{\mathcal{E}_F} N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E} = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}\int_0^{\mathcal{E}_F}\mathcal{E}^{1/2}\,d\mathcal{E} = \frac{16\pi V(2m^3)^{1/2}}{3h^3}\mathcal{E}_F^{3/2}$$

ou

$$\mathcal{E}_F = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3\mathcal{N}}{\pi V}\right)^{2/3} \quad (11\text{-}57)$$

Para temperaturas tais que $kT \ll \mathcal{E}_F$ este resultado é uma aproximação excelente. Para os metais comuns é necessário temperaturas da ordem de vários milhares de graus para que essa aproximação deixe de ser válida.

EXEMPLO 11-5

Considere a prata no estado metálico, com um elétron (de condução) livre por átomo.
(a) Calcule a partir de (11-57) a energia de Fermi.
A densidade da prata é 10,5 g/cm³ e seu peso atômico é 108. Assim

$$n = \frac{\mathcal{N}}{V} = \frac{6{,}02 \times 10^{23}\ \text{átomo/mol} \times 10{,}5\ \text{g/cm}^3}{108\ \text{g/mol}} \times 1\ \text{elétron livre/átomo}$$

$$= 5{,}9 \times 10^{22}\ \text{elétron livre/cm}^3 = 5{,}9 \times 10^{28}/\text{m}^3$$

Portanto

$$\mathcal{E}_F = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3} = \frac{(6{,}6 \times 10^{-34}\ \text{J-s})^2}{8 \times 9{,}1 \times 10^{-31}\ \text{kg}} \times \left(\frac{3 \times 5{,}9 \times 10^{-28}/\text{m}^3}{\pi}\right)^{2/3}$$

$$= 8{,}8 \times 10^{-19}\ \text{J} = 5{,}5\ \text{eV}$$

(b) Calcule o termo de degenerescência para os elétrons de condução na prata metálica a 300 K. Temos

$$\frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} = \frac{5{,}9 \times 10^{28}/\text{m}^3 \times (6{,}6 \times 10^{-34}\ \text{J-s})^3}{(2\pi \times 9{,}1 \times 10^{-31}\ \text{kg} \times 1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J/K} \times 300\,\text{K})^{3/2}}$$

$$\simeq 4700$$

de modo que o segundo termo do parênteses de (11-54) tem como valor

$$\frac{1}{2^{5/2}}\frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \simeq 820$$

O termo de degenerescência é portanto extremamente importante e supera totalmente o termo restante (clássico) de (11-54). O gás de elétron é dito um gás de Fermi totalmente degenerado; isto é, ele se comporta como se $T \simeq 0$ K com os elétrons ocupando a configuração de mais baixa energia. Um tal gás apresenta comportamento quântico (isto é, não clássico) até a temperatura mais alta atingida pelo metal, e o gás de elétrons na prata, por exemplo, permanece quase totalmente degenerado até a temperatura atingir 10^5 K. A essas e a mais altas temperaturas, o termo de degenerescência torna-se pequeno diante de um. ▲

Podemos entender agora um resultado inexplicável para a física clássica qual seja a observação experimental de que os elétrons de condução não contribuem para o calor específico dos metais a temperaturas comuns. Segundo a visão clássica, os elétrons livres participam do movimento térmico num metal, cada elétron livre tendo uma energia média $(3/2)kT$. O calor específico de um metal deveria ser portanto não simplesmente $3R$, devido às vibrações dos *átomos* nos sítios da rede, mas sim $(3 + 3/2)R$, onde $(3/2)R$ seria a contribuição por mol do *gás de elétrons*. Este termo provém de $E = (3/2)kTN_0 = (3/2)RT$ do qual se obtém $c_v = dE/dT = (3/2)R$, onde N_0 é o número de Avogadro. Segundo o modelo de Fermi para um gás de elétrons, esse comportamento clássico *não* aparece a menos que a temperatura atinja cerca de 10^5 K. Isto é, não existe equipartição da energia entre elétrons e a rede, e o gás de elétrons não estaria, nesse sentido, em equilíbrio térmico com os átomos do metal que o contém. Quando a temperatura aumenta, a distribuição de Fermi dos elétrons entre os níveis de energia disponíveis é apenas ligeiramente afetada na extremidade de alta energia (veja figura 11-3) de modo que a energia média dos elétrons pouco muda. Isso significa que, a temperaturas ordinárias, o gás de elétrons não contribui para o calor específico do metal de forma apreciável. Isto é, $E \neq (3/2)kTN_0$, e em vez disso é aproximadamente independente da temperatura, e em conseqüência $c_v = 0$. A distribuição de Fermi está, portanto, em acordo com os fatos experimentais ligados aos elétrons a temperaturas comuns.

À temperatura ambiente, e mesmo a temperaturas suficientemente elevadas onde a lei de Dulong e Petit $c_v = 3R$ constitui uma boa aproximação para a contribuição das vibrações da rede do sólido ao calor específico, o termo do calor específico eletrônico é muito pequeno em comparação com o calor específico atômico para ser detectado. A temperaturas próximas do zero absoluto, quando o calor específico da rede é muito pequeno, a contribuição eletrônica será superior à contribuição atômica. É na gama de temperatura de poucos graus Kelvin que a dependência com a temperatura do calor específico eletrônico é observada experimentalmente, mais uma vez em acordo com as previsões da distribuição de Fermi.

11-12 POTENCIAL DE CONTATO E EMISSÃO TERMOIÔNICA

Até aqui tratamos o elétron num metal como uma partícula numa caixa, isto é, supusemos implicitamente que o elétron não escapa do metal, a caixa de potencial tendo paredes muito altas. Sabemos, no entanto, que os elétrons podem escapar dos metais, como no efeito fotoelétrico, emissão termoiônica, etc. . . , de modo que devemos modificar de alguma forma a função potencial. Dentro do metal a função potencial é aproximadamente constante, e próximo ao limite do metal ela cresce rapidamente atingindo seu elevado e constante valor fora do mesmo. Se tomarmos como zero da energia potencial a posição do elétron bem fora do metal, então $-V_0$ representará a profundidade do poço de potencial resultante ilustrado na figura 11-10.

Podemos determinar V_0 de experiências fotoelétricas, especificamente do fato de existir uma freqüência de corte ν_0 abaixo da qual os fótons não podem ejetar elétrons do metal (veja seção 2-2). Isso sugere que os elétrons mais energéticos no metal estejam num intervalo de energia $h\nu_0$ abaixo do topo do poço de potencial. O fato da fotocorrente crescer rapidamente quando a energia do fóton sobe acima do valor limite sugere um crescimento abrupto do número de elétrons com energia cinética menor dentro do metal. Isto corresponde ao aspecto da distribuição de Fermi, os elétrons mais energéticos tendo energia cinética $\mathcal{E}_F$ e muitos elétrons tendo energias próximas menores. Podemos então conservar a distribuição de estados quânticos com a energia encontrada para uma partícula numa caixa. (Veja seção 6-8 para uma discussão das semelhanças dos níveis de energia de um poço de potencial quadrado finito e infinito.) A $T = 0$, todos os estados estão populados até uma energia $\mathcal{E}_F$ acima do fundo do poço, o estado mais energético tendo uma energia total $-h\nu_0$. Isto é, $-V_0 + \mathcal{E}_F = -h\nu_0$. Lembre-se que $h\nu_0 = w_0$, a função trabalho do metal, de modo que $-V_0 + \mathcal{E}_F = -w_0$ ou

$$V_0 = \mathcal{E}_F + w_0 \qquad (11\text{-}58)$$

Para a prata, a função trabalho vale 4,7 eV e $\mathcal{E}_F$ 5,5 eV, de modo que V_0 vale 10,2 eV. Para a maioria dos metais V_0 se situa entre 5 e 15 eV, como pode ser visto na tabela 11-2. A temperaturas usuais a distribuição de Fermi não apresenta uma queda brusca em $\mathcal{E}_F$ mas se espalha continuamente sobre uma estreita região em energia próxima de $\mathcal{E}_F$. Num intervalo da ordem de kT de cada lado da energia de Fermi, isto é, numa região de transição de largura $2kT$, o número de partículas por estado quântico vai de um valor próximo de um a um valor próximo de zero. No limite $T \to 0$, essa região de transição torna-se infinitamente estreita.

Com esse modelo para o comportamento dos elétrons num metal podemos explicar a *diferença de potencial de contato* entre dois metais e compreender o processo de *emissão termoiônica*. Consideremos, primeiro, o processo de emissão termoiônica que tem enorme importância prática por ser responsável pela emissão de elétrons de um filamento aquecido numa válvula. A temperaturas elevadas (isto é, para valores grandes de kT) a distribuição dos elétrons entre os estados de energia disponíveis se estende até energia bem acima de $\mathcal{E}_F$. A temperaturas suficientemente altas alguns elétrons podem adquirir uma energia cinética maior do que V_0 (isto é, maior do que $\mathcal{E}_F + w_0$) e em conseqüência escapar do metal. Podemos calcular a densidade de corrente termoelétrica emitida pela superfície de um metal em função da temperatura a partir da distribuição de Fermi e da distribuição de Boltzmann. O cálculo envolve a determinação de quantos elétrons chegam à superfície do metal movendo-se na direção correta e com energia cinética suficiente para escapar. As duas distribuições fornecem dependências com a temperatura diferentes para a densidade de corrente, e a experiência decide em favor da distribuição de Fermi para os elétrons.

Para o caso da diferença de potencial de contato entre metais, considere dois metais A e

B que inicialmente não estão em contato, como está indicado esquematicamente à esquerda da figura 11-11. Fora do metal a energia potencial de um elétron é zero. Dentro do metal o nível de Fermi do metal A está a w_A abaixo de zero e o nível de Fermi do metal B se encontra a w_B abaixo de zero. Seja $w_B > w_A$ de modo que o nível de Fermi do metal A seja mais alto do que o de B. Conectemos eletricamente os metais, como aparece ilustrado à direita da figura 11-11. Os elétrons mais energéticos do metal A vão fluir para o metal B, enchendo os níveis de

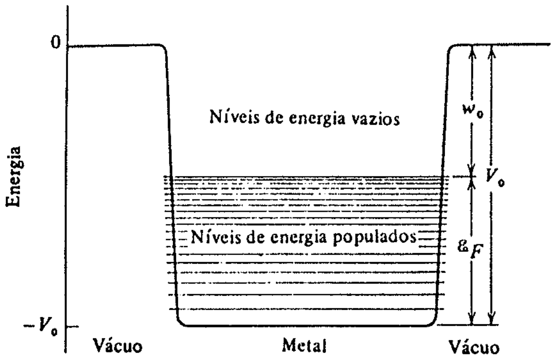


FIGURA 11-10. Energia potencial média de um elétron de condução num metal. O potencial é um poço de profundidade V_0 que cresce rapidamente próximo aos limites do metal onde vale zero. Os níveis de energia crescem em densidade proporcionalmente a $\mathcal{E}^{1/2}$ e são populados até a energia de Fermi $\mathcal{E}_F$. A função trabalho é w_0 e $V_0 = w_0 + \mathcal{E}_F$.

TABELA 11-2. Função Trabalho e Energia de Fermi para Alguns Metais

Metal	w_0 (eV)	$\mathcal{E}_F$ (eV)
Ag	4,7	5,5
Au	4,8	5,5
Ca	3,2	4,7
Cu	4,1	7,1
K	2,1	2,1
Li	2,3	4,7
Na	2,3	3,1

energia em B logo acima de sua energia de Fermi e esvaziando os níveis superiores de A. O processo continua até que o equilíbrio seja atingido; isto é, até que os níveis de maior energia populados em A e B estejam à mesma energia, porque a energia total do sistema é minimizada quando tal situação é atingida. O resultado é que o metal A torna-se positivamente carregado e o metal B negativamente carregado. Aparece então uma diferença de potencial $(w_B - w_A)/e$ entre os dois metais quando estes são conectados eletricamente, resultado que se encontra em acordo com os valores experimentais.

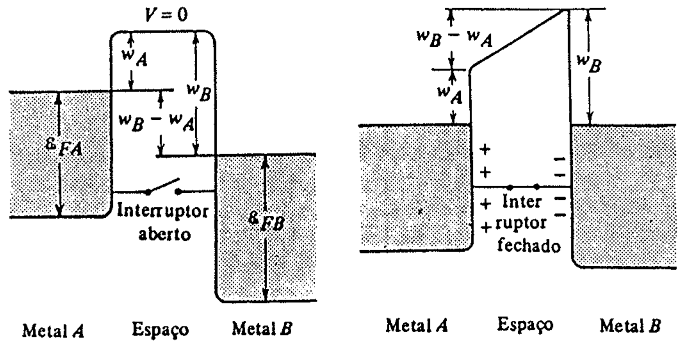


FIGURA 11-11. *Esquerda*: Energia potencial de um elétron em dois metais separados A e B com funções trabalho diferentes. *Direita*: Os metais estão conectados eletricamente por um fio, tornando-se carregados com cargas opostas e apresentando uma diferença de potencial de contato.

11-13 DESCRIÇÕES CLÁSSICA E QUÂNTICA DO ESTADO DE UM SISTEMA

Vimos na seção 4-9 um exemplo de como o estado de movimento instantâneo de uma partícula clássica pode ser representado por um ponto no *espaço de fase*. Para o movimento unidimensional considerado então, o espaço de fase era bidimensional onde a abscissa era a posição x e a ordenada era o momento p_x. Para um movimento tridimensional o espaço de fase é um espaço de seis dimensões de coordenadas x, y, z, p_x, p_y e p_z. Quando a partícula se move, o ponto que a representa no espaço de fase descreve uma trajetória, sendo esta uma elipse em nosso exemplo anterior de um oscilador harmônico unidimensional. Se tivermos um grande número de tais osciladores teremos um grande número de pontos representativos no espaço de fase, correspondendo à distribuição instantânea dos osciladores. Para a maioria dos sistemas de interesse, podemos escrever a energia total de cada membro como $E = K + V = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m + V(x, y, z)$ de modo que a localização de um ponto (x, y, z, p_x, p_y, p_z) no espaço de fase fornece a energia total do membro do sistema representado pelo ponto. A distribuição dos pontos dá a distribuição em energia de todos os membros do sistema.

Assim, na estatística clássica podemos caracterizar a distribuição de energia de um sistema fornecendo o número de pontos em cada pequeno volume do espaço de fase, digamos $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$. Denominamos um tal elemento de volume de uma *célula* no espaço de fase, e os pontos nesta célula terão energia total entre E e $E + dE$, correspondendo a valores de momento entre p_x e $p_x + \Delta p_x$, etc. . . e valores de posição entre x e $x + \Delta x$, etc. . . A célula é escolhida de forma que seja suficientemente pequena para que a energia total média de seus pontos representativos difiram pouco da energia de qualquer um deles, e suficientemente grande para que haja vários pontos por célula permitindo assim a aplicação de idéias estatísticas. Portanto, embora o tamanho da célula seja algo arbitrário e indefinido, uma vez escolhido, a célula será caracterizada por uma energia total média e por um número que dá sua população. A célula é assim o análogo estatístico clássico de um estado quântico de uma estatística quântica. Na figura 11-12, ilustramos a situação para um sistema unidimensional.

Na mecânica quântica precisamos modificar a descrição anterior devido ao princípio de incerteza. É certo que não podemos descrever a trajetória de uma partícula dando o caminho do ponto representativo no espaço de fase bidimensional porque não podemos conhecer simultaneamente os valores exatos de x e p_x de uma partícula. O melhor que podemos fazer é situar o ponto representativo, em qualquer instante, entre x e $x + \Delta x$ e p_x e $p_x + \Delta p_x$ onde $\Delta x \Delta p_x \simeq h$, de modo que em vez de termos um ponto representativo traçando uma linha teremos uma pequena superfície traçando um caminho espesso como uma fita, no espaço bidimensional de fase. Mais importante, contudo, é o fato de que existe um tamanho mínimo para uma célula na descrição quântica. Uma célula em que $\Delta x \Delta p$ é menor do que h não tem significado físico, constituindo uma especificação mais precisa do que a permitida pelo princípio de incerteza. No espaço de fase geral de seis dimensões a menor célula terá portanto um "volume" h^3.

Na descrição quântica é então possível remover a arbitrariedade e indefinição do elemento de volume

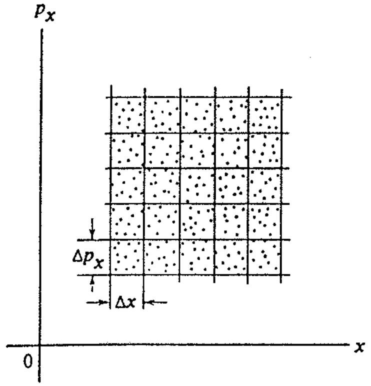


FIGURA 11-12. O espaço de fase e pontos representativos de um sistema unidimensional.

do espaço de fase. Como o tamanho da célula afeta obviamente à contagem das divisões distintas da energia total do sistema, existe uma certa imprecisão nos resultados da estatística clássica. A entropia de um sistema, por exemplo, pode ser escrita como $S = k \log \mathcal{P}$, onde $\mathcal{P}$ é o número de divisões distintas de sua energia (isto é, $\mathcal{P}$ é uma medida da probabilidade de que o sistema tenha uma dada energia). A entropia clássica, porém, tem uma constante arbitrária basicamente devido à indefinição do tamanho da célula. O valor quântico é no entanto exato, em conseqüência da definição desse tamanho e dá uma constante absoluta para a entropia de acordo com a experiência e com as leis da termodinâmica. Na verdade foi esse resultado, e não o modelo referente à radiação de uma cavidade, que convenceu Max Planck da justeza de suas idéias sobre a quantização da energia e a constante h. Esse tamanho mínimo da célula no espaço de fase da mecânica quântica está na origem do fator h^3 que aparece em muitas equações desse capítulo.

A partir das considerações feitas acima podemos também entender a aplicabilidade da distribuição clássica de Boltzmann a vários problemas quânticos. Se não existe um tamanho mínimo definido para uma célula no espaço de fase então podemos sempre ter uma situação onde não exista mais de uma partícula por estado. Este porém é exatamente o caso que ocorre a altas temperaturas onde as estatísticas clássica e quântica coincidem. A distribuição clássica é válida nesse caso, independentemente da indistinguibilidade das partículas. Como o mundo quântico real impõe um limite para o tamanho mínimo da célula, a distribuição clássica não será aplicável quando o número de partículas por célula for maior do que um.

QUESTÕES

1. O que descrevem exatamente os fatores de inibição e aumento? Qual é sua origem?

2. Você pode imaginar um ciclo de transições entre três estados que manteria um equilíbrio na população desses estados com transições que violariam o balanço detalhado? Será razoável estender essa situação a um sistema com muitos estados?

3. Qual é a razão básica que explica que as distribuições quânticas se confundem com a distribuição clássica para energias muito maiores do que kT?

4. Explique por que o comportamento da distribuição de Boltzmann se situa entre as distribuições de Bose e Fermi.

5. Dê exemplos de sistemas para os quais a distribuição de Boltzmann seja aplicável em princípio. Como uma boa aproximação.

6. Que fatores determinam o valor de α para as três distribuições?

7. Interprete fisicamente a energia de Fermi $\mathcal{E}_F$.

8. A expansão térmica está relacionada com a natureza anarmônica das vibrações dos átomos num sólido. Seria então o modelo de Debye apropriado para o estudo da expansão térmica dos sólidos?

9. No modelo de Debye para um sólido, a freqüência máxima ν_m corresponde a um comprimento de onda mínimo. Devido à natureza discreta do sólido, esse comprimento de onda mínimo corresponde a uma vibração onde os átomos adjacentes se movem defasados de 180° um em relação ao outro; isto é, o espaço interatômico vale meio comprimento de onda. Será isso plausível? Explique.

10. Interprete fisicamente a temperatura característica de Debye Θ.

11. Em nossa análise dos processos de emissão e absorção de um átomo num campo eletromagnético, desprezamos os efeitos de recuo. De que forma isso afeta nossos resultados? Fizemos bem em ignorar tais efeitos?

12. Quais são as dimensões dos coeficientes de Einstein A e B?

13. Diz-se que um laser não é uma fonte de energia mas um conversor de energia. Explique.

14. Desprezamos uma possível degenerescência dos estados envolvidos na ação do laser. Como você levaria isso em conta? Qual o efeito que isso tem?

15. Faça uma comparação ponto por ponto das deduções da lei de radiação de Planck feitas a partir da distribuição de Maxwell e da distribuição de Bose.

16. Faça uma lista das semelhanças e diferenças entre fônons e fótons.

17. A baixas densidades e altas temperaturas, o gás de Bose se comporta como um gás ideal clássico. Explique esse resultado fisicamente.

18. Ao escrever sobre experiências de espalhamento de partículas α no hélio, disse Rutherford: "Em função da impossibilidade de se distinguir entre partículas α espalhadas e núcleos de He projetados, os resultados ficam sujeitos a certa ambigüidade". Explique como o conhecimento das estatísticas quânticas poderia remover esta ambigüidade. O que determina se um gás obedece à distribuição de Bose ou Fermi?

19. Como pode o estado ordenado do He II explicar sua baixa resistência à condução térmica?

20. Que exemplos de gás de Fermi existem além do gás de elétrons e do gás de átomos de He^3?

21. Nas equações do gás ideal usamos a massa de repouso das partículas. Por que nunca usamos a massa relativística? Considere o efeito da temperatura e a natureza da partícula.

22. Dê um argumento plausível para a relação (11-57) entre a energia de Fermi $\mathcal{E}_F$ e a densidade de elétrons livres num metal.

23. Na distribuição de Fermi deduzimos que na energia de Fermi $\mathcal{E}_F$ o número médio de partículas por estado quântico é exatamente meio. Isto *não* é certamente o mesmo do que dizer que 50% das partículas se encontram acima da energia de Fermi e 50% abaixo. Explique.

24. Justifique a hipótese de que os elétrons de condução se comportam aproximadamente como um sistema de partículas livres que não interagem.

25. Existe uma conexão entre V_0, a profundidade do poço de potencial dos elétrons de condução num metal, e as experiências de difração de elétrons do tipo Davisson-Germer? Pode-se determinar V_0 de tais experiências?

26. Explique fisicamente o efeito de fazer $h \to 0$ na expressão para a densidade de estados, como (11-49). Explique fisicamente o efeito de fazer $h \to 0$ nas equações que envolvem o termo de degenerescência quântica, como (11-53).

PROBLEMAS

1. O estado de equilíbrio é o de entropia S máxima, na termodinâmica, e o de máxima probabilidade P, em estatística. Supondo que S é uma função de P mostre que devemos esperar $S = k \ln P$, onde k é uma constante universal. Esta relação é às vezes denominada de postulado de Boltzmann. (Sugestão: Considere o efeito em S e P ao combinar dois sistemas.)

2. A distribuição de Maxwell pode ser desenvolvida a partir do estudo de colisões elásticas entre duas partículas. Se essas partículas têm inicialmente energias $\mathcal{E}_1$ e $\mathcal{E}_2$ e energias $\mathcal{E}_3$ e $\mathcal{E}_4$ após a colisão, então

$$\mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_4 = (\mathcal{E}_1 - \delta) + (\mathcal{E}_2 + \delta)$$

Se todos os estados possíveis forem igualmente prováveis, o número de colisões por segundo P será proporcional ao número de partículas em cada estado inicial, isto é,

$$P_{1,2} = CP(\mathcal{E}_1)P(\mathcal{E}_2)$$

onde $P(\mathcal{E}_i)$ é a probabilidade de um estado estar ocupado e C é uma constante. De forma análoga $P_{3,4} = CP(\mathcal{E}_3)P(\mathcal{E}_4)$. No equilíbrio, para cada colisão $(1,2) \to (3,4)$ deverá haver uma colisão $(3,4) \to (1,2)$. Portanto $P_{1,2} = P_{3,4}$. (a) Mostre que $P(\mathcal{E}_i) = e^{-\mathcal{E}_i/kT}$ é solução dessa equação. (b) Use um raciocínio semelhante para deduzir a distribuição de Fermi. Aqui, entretanto, os estados iniciais deverão estar populados e os estados finais vazios, o número de colisões sendo

$$P_{1,2} = CP(\mathcal{E}_1)P(\mathcal{E}_2)[1 - P(\mathcal{E}_3)][1 - P(\mathcal{E}_4)]$$

Mostre então que a equação $P_{1,2} = P_{3,4}$ pode ser resolvida por

$$\left[\frac{1 - P(\mathcal{E}_i)}{P(\mathcal{E}_i)}\right] = Ce^{\mathcal{E}_i/kT}$$

que leva a (11-23).

3. (a) De (11-25), mostre que o calor específico de um sólido dado pelo modelo de Einstein é

$$c_v = 3R\left[\frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2\right]$$

(b) Mostre que $c_v \to 0$, quando $T \to 0$, mas que a baixa temperatura T, c_v aumenta como $e^{-h\nu/kT}$ em vez de obedecer a lei em T^3.

4. Mostre que os resultados do calor específico de Debye, (11-31) se reduz à lei clássica de Dulong e Petit a altas temperaturas. (Sugestão: Faça a expansão das exponenciais retendo somente os termos de primeira ordem. Justifique.)

5. Suponha uma cavidade à temperatura T. Mostre que o calor específico, c_v, da radiação contida nela é dado por $(32\pi^5 kV/15)(kT/hc)^3$. Explique por que c_v não tem um limite superior nesse caso, contrariamente aos sólidos.

6. Numa certa região de temperatura, o grafite pode ser considerado como um sólido de Debye bidimensional, embora existam ainda $3N_0$ modos por mol. (a) Mostre que $N(\nu)d\nu = (2\pi A/v^2)\nu\, d\nu$ onde A é a área da amostra. (b) Deduza uma expressão para ν_m e Θ do grafite. (c) Mostre que a baixas temperaturas o calor específico é proporcional a T^2.

7. $\mathcal{N}$ átomos distinguíveis estão distribuídos entre dois níveis de energia $\mathcal{E}_1 = 0$ e $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}$. (a) Mostre que a energia do sistema é dada por

$$E = \frac{\mathcal{N}\mathcal{E}\, e^{-\mathcal{E}/kT}}{1 + e^{-\mathcal{E}/kT}}$$

(b) Mostre que c_v é dado por

$$c_v = \frac{\mathcal{N}k\left(\frac{\mathcal{E}}{kT}\right)^2 e^{-\mathcal{E}/kT}}{(1 + e^{-\mathcal{E}/kT})^2}$$

(Este é o chamado *calor específico de Schottky* e é observado, por exemplo, em sólidos paramagnéticos a baixas temperaturas; os níveis de energia correspondendo aos momentos magnéticos alinhados paralela e antiparalelamente a um campo magnético.) (c) Faça um gráfico da dependência do calor específico com a temperatura, com a variação correta a altas e baixas temperaturas.

8. A variação da densidade ρ com a altitude y da atmosfera gasosa da Terra pode ser escrita como $\rho = \rho_0 e^{-g(\rho_0/P_0)y}$, onde ρ_0 e P_0 são a densidade e a pressão no nível do mar. (a) a partir da lei dos gases ideais mostre que isso pode ser posto na forma $\rho = \rho_0 e^{-mgy/kT}$. (b) Mostre que essa expressão tem a forma da distribuição de Boltzmann.

9. (a) Combinando $n(\mathcal{E})$ de (11-21) e $N(\mathcal{E})$ de (11-49) para um gás ideal de partículas clássicas, com

$$A = e^{-\alpha} = \frac{Nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}V}$$

Mostre que

$$n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E} = \frac{2N}{(kT)^{3/2}\pi^{1/2}}\,\mathcal{E}^{1/2}e^{-\mathcal{E}/kT}\,d\mathcal{E}$$

é a distribuição de energia das partículas de um gás ideal. (b) Mostre que a distribuição de velocidade de Maxwell das moléculas de um gás, cuja forma é $n(v)\,dv = Cv^2\, e^{-mv^2/2kT}\, dv$, onde C é uma constante, segue diretamente daí.

10. Suponha que os nêutrons térmicos emergindo de um reator nuclear têm uma distribuição de energia correspondendo a um gás ideal clássico à temperatura de 300 K. Calcule a densidade de nêutrons num feixe de fluxo $10^{13}/\text{m}^2\text{-s}$. (Sugestão: Considere a velocidade média e justifique seu uso.)

11. Num certo núcleo o momento magnético é $1{,}4 \times 10^{-26}$ J-m^2/weber. Calcule a diferença relativa de população dos níveis nucleares Zeeman num campo magnético de 1 weber/m^2, (a) à temperatura ambiente e (b) a 4 K.

12. A ressonância paramagnética eletrônica é muito semelhante à ressonância nuclear magnética, excetuando o fato de que são transições eletrônicas que são excitadas entre os níveis atômicos Zeeman. Se a onda eletromagnética tem freqüência de 32 KMHz (banda K), calcule a diferença relativa na população entre dois níveis Zeeman atômicos (a) à temperatura ambiente e (b) a 4 K.

13. (a) Determine a ordem de grandeza da fração dos átomos de hidrogênio num estado com número quântico principal $n = 2$ em relação aos que se encontram com $n = 1$ num gás a 300 K. (b) Leve em conta a degenerescência dos estados correspondentes aos números quânticos $n = 1$ e 2 do hidrogênio atômico e determine a que temperatura aproximadamente um átomo em cem se encontra num estado com $n = 2$.

14. Considere a relação $n_1/n_2 = e^{(\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)/kT}$, o fator de Boltzmann para estados não degenerados para sistemas em equilíbrio, onde $\mathcal{E}_2 > \mathcal{E}_1$. (a) Mostre que $n_2 = 0$ a $T = 0$. (b) Mostre que $n_1 = n_2$ a $T = \infty$ ou $T = -\infty$. (c) Mostre que $n_2 > n_1$ a uma temperatura finita negativa T. (d) Mostre que $n_1 \to 0$, quando $T \to -0$. (e) Explique então a afirmação: "Temperaturas absolutas negativas não são mais frias do que o zero absoluto mas mais quentes do que temperatura infinita e nos aproximamos de temperaturas negativas através do infinito e não do zero absoluto". (f) Você pode sugerir uma possibilidade na escala de temperaturas que evitaria temperaturas negativas no sentido acima?

15. Determine aproximadamente a razão entre a probabilidade de emissão espontânea e a probabilidade de emissão estimulada a temperatura ambiente: (a) na região do espectro eletromagnético correspondente ao raio X; (b) na região do visível; (c) na região de microondas.

16. (a) Mostre que a $T = 0$, na distribuição de Fermi $n(\mathcal{E}) = 1$ para todos os estados cuja energia vale $\mathcal{E} \leqslant \mathcal{E}_F$ e $n(\mathcal{E}) = 0$ para todos os estados de energia $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$. (b) Mostre que $n(\mathcal{E}) = 1/2$ para $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$.

17. Considere a distribuição de Fermi (11-24), $n(\mathcal{E}) = 1/[e^{(\mathcal{E}-\mathcal{E}_F)/kT} + 1]$. (a) Mostre que $n(\mathcal{E}) = 1 - n(2\mathcal{E}_F - \mathcal{E})$; isto é, com $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F = \delta$, mostre que $n(\mathcal{E}_F + \delta) = 1 - n(\mathcal{E}_F - \delta)$.

Isto prova que a distribuição tem uma simetria em torno de $n(\mathcal{E}_F) = 1/2$. (b) Determine $n(\mathcal{E})$ para $\delta = \mathcal{E} - \mathcal{E}_F = kT$, ou $2kT$ ou $4kT$ ou $10kT$. Faça um gráfico aproximado de $n(\mathcal{E})$ em função de $\mathcal{E}$ para qualquer $T > 0$. (c) Qual o erro percentual feito quando se aproxima a distribuição de Fermi pela distribuição de Boltzmann quando $\delta/kT = 1, 2, 4, 10$?

18. Combine (11-49) com (11-47) para obter (11-50), da seguinte forma. Faça $x = \mathcal{E}/kT$ e obtenha

$$\mathcal{N} = \frac{2\pi V(2mkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\, dx}{e^{\alpha+x} - 1}$$

Em seguida, com α positivo, use a relação $(e^{\alpha+x} - 1)^{-1} = e^{-\alpha-x}(1 - e^{-\alpha-x})^{-1} = e^{-\alpha}(e^{-x} + e^{-\alpha-2x} + \cdots)$ para obter 11-50).

19. Obtenha (11-52) pelo caminho seguinte. Faça $x = \mathcal{E}/kT$ e mostre que

$$E = \frac{2\pi kTV(2mkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}\, dx}{e^{\alpha+x} - 1} = \frac{3}{2}kT\, \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\, e^{-\alpha}\left(1 + \frac{1}{2^{5/2}} e^{-\alpha} + \cdots\right)$$

20. Mostre que a degenerescência quântica num gás de Fermi ocorre se $kT \ll \mathcal{E}_F$. (Sugestão: Veja o exemplo 11-4 e use (11-57).)

21. Mostre a partir da distribuição de Fermi que num metal a $T = 0$ K a energia média de um elétron é $3\mathcal{E}_F/5$.

22. Usando 23 como peso atômico e $9{,}7 \times 10^2$ kg/m^3 como densidade do sódio metálico, calcule a energia de Fermi com a hipórese de que cada átomo de sódio fornece um elétron à banda de condução. (Sugestão: Veja o exemplo 11-5.)

23. Usando 197 como peso atômico e $19{,}3 \times 10^3$ kg/m^3 como densidade do ouro, calcule a profundidade do poço de potencial para elétrons livres no ouro. A função trabalho é 4,8 eV e existe um elétron livre por átomo.

24. Num sistema unidimensional, o número de estados de energia por unidade de energia é $(l/h)\sqrt{2m/\mathcal{E}}$, onde l é o comprimento da amostra e m é a massa do elétron. Há $\mathcal{N}$ elétrons na amostra e cada estado pode ser ocupado por dois elétrons. (a) Determine a energia de Fermi a 0 K. (b) Determine a energia média por elétron a 0 K.

25. Mostre que cerca de um elétron de condução em mil, na prata metálica, tem energia maior do que a energia de Fermi, à temperatura ambiente.

12

Moléculas

12

Moléculas

12-1 INTRODUÇÃO

O assunto tratado nos capítulos anteriores é considerado comum a toda física quântica. Os conceitos e técnicas desenvolvidas nesses capítulos, com o objetivo de se estudar os átomos, mostram-se necessários, ou pelo menos úteis, no estudo de áreas onde se aplica a física quântica. Mas depois dos átomos, as aplicações da física quântica se dividem em ramos bem definidos e nitidamente distintos. Um deles leva a sistemas maiores do que os átomos, isto é, vai dos átomos às moléculas e dessas aos sólidos. O outro ramo parte dos átomos para sistemas menores, isto é, para os núcleos e daí para seus constituintes, as partículas elementares. Nos próximos três capítulos seguiremos o primeiro caminho e nos últimos três exploraremos o segundo.

Sabemos que dois ou mais átomos podem se combinar para formar uma molécula estável. Procuraremos aqui uma descrição das forças interatômicas que ligam os átomos numa molécula e também uma compreensão da natureza dos níveis de energia e espectros das moléculas. Como um número muito grande de átomos pode se juntar para formar um sólido, de forma muito semelhante pela qual alguns formam moléculas, o fenômeno da ligação molecular é muito importante para explicar as propriedades dos sólidos. A motivação para o estudo dos espectros moleculares, além de seu interesse intrínseco, provém de considerações práticas. Por exemplo, um novo e crescente campo da ciência é a astronomia molecular, que envolve a medida dos espectros moleculares provenientes da matéria interestelar ou intergalática, com o objetivo de determinar sua composição e condição. E, como veremos, as medidas dos espectros moleculares constituíram, durante muito tempo, a fonte de informação básica sobre importantes propriedades dos núcleos contidos nas moléculas.

12-2 LIGAÇÕES IÔNICAS

De um certo ponto de vista uma molécula é um arranjo estável de um grupo de núcleos e elétrons. A configuração exata é ditada pelas forças eletromagnéticas e pelas leis da mecânica quântica. Este conceito de molécula é uma extensão natural do conceito de átomo. De outro ponto de vista, uma molécula é uma estrutura estável formada pela associação de dois ou mais átomos. Dentro desse prisma os átomos retêm suas identidades, contrariamente ao primeiro ponto de vista. Ambas as perspectivas são obviamente úteis e há casos onde qualquer uma delas

é diretamente aplicável. Em geral, entretanto, a estrutura e propriedades das moléculas são melhor descritas por uma combinação das duas óticas. Quando uma molécula é formada a partir de dois átomos, os elétrons das camadas internas de cada átomo permanecem fortemente ligados ao núcleo original e pouco são perturbados. Os elétrons externos e fracamente ligados são, contudo, fortemente perturbados e influenciados por todas as partículas (íons + elétrons) do sistema. Suas funções de onda são nitidamente modificadas quando os átomos se aproximam. Na verdade, é essa interação que permite a ligação, isto é, que leva a uma energia mais baixa quando os núcleos ou íons estão muito próximos. Esta interação, denominada *força interatômica*, tem origem *eletromagnética*. Vemos assim que os elétrons de valência desempenham um papel predominante na ligação molecular.

Existem dois tipos principais de ligação molecular, a ligação *iônica* e a ligação *covalente*. A molécula de NaCl é um exemplo de ligação iônica e a molécula de H_2 um exemplo de ligação covalente. Considere a formação de uma molécula de NaCl a partir de um átomo de Na e outro de Cl, inicialmente muito afastados. A figura 9-15 mostra que remover o elétron mais externo 3*s* do Na para formar o íon Na requer uma energia de ionização de 5,1 eV. A ligação atômica no Na alcalino é relativamente fraca porque suas subcamadas internas cheias são efi-

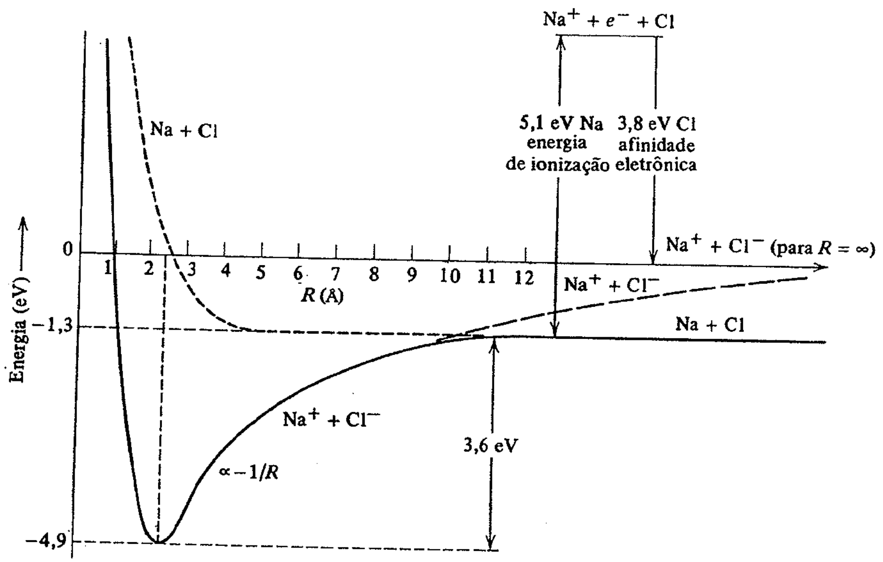


FIGURA 12-1. Energia dos átomos neutros Na e Cl e dos íons Na^+ e Cl^- em função da separação internuclear R. A combinação iônica tem menor energia para pequena separação, enquanto que a combinação de átomo neutro tem energia mais baixa quando os átomos estão mais afastados. Assim quando os dois átomos neutros são aproximados passam a ter uma forma iônica a partir de um certo valor da distância interatômica.

cientes na blindagem elétrica do núcleo de modo que o elétron de valência move-se externamente num campo enfraquecido. Se ligarmos então este elétron ao átomo de halogênio Cl completaremos uma camada 3*p* anteriormente incompleta no Cl para formar o íon de Cl^-. O halogênio tem uma afinidade eletrônica relativamente alta, isto é, o íon de camadas fechadas é

mais estável do que o átomo neutro, sua energia sendo 3,8 eV inferior. Às custas de 1,3 eV de energia (5,1 eV − 3,8 eV) teremos, portanto, formado dois íons distintos separados, Na^+ e Cl^-. Esses íons, porém, exercem entre si forças coulombianas atrativas e a energia de atração é maior do que 1,3 eV. Como a energia potencial de Coulomb mútua dos íons é negativa, a energia potencial do sistema total decresce inicialmente quando a separação entre os íons é reduzida progressivamente. Quando os íons se aproximam ainda mais, a distribuição de carga elétrica dos mesmos começa a se superpor. Isso acarreta dois efeitos, ambos no sentido de aumentar a energia potencial: (1) os núcleos tornam-se menos blindados do que antes e começam a se repelir mutuamente e (2) para pequenas separações internucleares teremos na verdade um único sistema para o qual se aplica o princípio de exclusão e alguns elétrons passarão para estados de maior energia de modo a não violar este princípio. A curva de energia potencial traduz, portanto, a existência de uma força repulsiva para pequenas distâncias interatômicas e uma força atrativa para distâncias maiores. Há uma distância internuclear para a qual essa energia é mínima, 4,9 eV menor do que o valor para íons afastados. Em comparação com os dois átomos neutros, Na + Cl, o sistema combinado NaCl tem energia 3,6 eV menor (isto é, $E = 1,3$ eV $- 4,9$ eV $= -3,6$ eV) de forma que o estado ligado é energeticamente favorecido, como aparece representado na figura 12-1. A separação internuclear de equilíbrio para o NaCl vale 2,4 Å.

EXEMPLO 12-1

Calcule aproximadamente a profundidade do mínimo da figura 12-1, supondo que à distância internuclear R de equilíbrio, 2,4 Å para o NaCl, os íons de Na^+ e Cl^- têm distribuições de carga esfericamente simétricas que não se superpõem.

Com essa hipótese, a lei de Gauss da eletrostática nos permite calcular a energia de Coulomb de ligação dos íons de carga unitária, a partir da expressão simples

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{R}$$

onde $R = 2,4$ Å. Obtemos então

$$V = -\frac{9,0 \times 10^9 \text{ N-m}^2/\text{C}^2 \times (1,6 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{2,4 \times 10^{-10}\text{m}}$$

$$= -9,7 \times 10^{-19} \text{ J} \times \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

$$= -6,0 \text{ eV}$$

Se o leitor extrapolar ligeiramente o comportamento em $1/R$ da figura 12-1 até $R = 2,4$ Å, verá que o resultado do cálculo acima é consistente com as hipóteses assumidas. ▲

O NaCl é uma molécula que se mantém por uma ligação iônica. Como a região da carga positiva (Na^+) e a região de carga negativa (Cl^-) estão separadas, existe um momento de dipolo elétrico permanente. Uma molécula iônica é então denominada uma molécula *polar*. Uma ligação iônica é também chamada ligação *heteropolar*. As ligações iônicas não são direcionais, pois cada íon tem uma configuração de camada fechada, sendo esfericamente simétrico. Podem-se formar ligações iônicas com mais de um elétron de valência, como no caso da molécula de

$MgCl_2$, quando o estado molecular é energeticamente menor do que o estado de átomos separados. O número de ligações iônicas que um átomo pode formar depende da estrutura de camada do átomo, isto é, nos potenciais de ionização gerados pela remoção sucessiva dos elétrons. Será energeticamente favorável formar ligações iônicas somente com aqueles (poucos) elétrons das subcamadas externas que têm potenciais de ionização dentro de certos limites. Compostos de elementos da primeira e da penúltima colunas da tabela periódica (os halogenetos alcalinos como KCl, LiBr, etc.) são iônicos bem como muitos dos formados com elementos da segunda e antepenúltima colunas (os óxidos alcalino-terrosos, sulfetos, etc.).

12-3 LIGAÇÕES COVALENTES

Consideremos agora a formação da molécula de H_2. Se no caso do H_2 calculássemos a energia necessária para formar íons de hidrogênio negativos e positivos levando-se um elétron de um átomo de hidrogênio a outro, e em seguida somássemos a energia de Coulomb de interação dos íons, veríamos que não existe nenhuma distância internuclear para a qual a energia total seria negativa. Isto é, a ligação iônica *não* leva a uma molécula de H_2 ligada. O fato de que H_2 *seja* ligada explica-se pela mecânica quântica através do comportamento das autofunções eletrônicas que descrevem a distribuição de carga do sistema, quando dois átomos de hidrogênio se aproximam um do outro. Como veremos adiante, a distribuição resultante de carga produz uma atração eletrostática, mas trata-se de uma distribuição de carga que pode ser interpretada como se os elétrons fossem comuns aos dois átomos. A ligação é denominada *covalente*. A melhor maneira de compreender a ligação covalente é tratar inicialmente o caso mais simples do íon de hidrogênio molecular H_2^+. Nesse caso, temos dois núcleos, cada um exercendo uma repulsão coulombiana sobre o outro, e ambos exercendo uma atração coulombiana sobre o elétron único. Como o movimento do elétron é muito rápido em comparação com os movimentos nucleares, o tratamento consiste em supor que os núcleos estão parados a uma distância R um do outro, com o elétron movendo-se no campo coulombiano produzido por eles e, então, determinar a energia do elétron usando a equação de Schroedinger. Consideramos depois R como uma variável e explicitamos tanto a energia do elétron como a energia de repulsão coulombiana em função da separação internuclear. A energia total do sistema será a soma dessas duas energias e o sistema será ligado se a energia total exibir um mínimo para um valor determinado da distância internuclear.

A parte superior da figura 12-2 mostra a energia potencial na qual se move o elétron através de um gráfico feito ao longo de um eixo x que passa pelos dois núcleos, no caso de uma separação internuclear $R = 1{,}1$Å. A energia potencial é simétrica em relação a um plano perpendicular ao segmento de reta que liga os dois núcleos e que passa pelo seu meio, pois o potencial é a simples soma de um potencial coulombiano centrado numa extremidade desse segmento de reta com um potencial coulombiano idêntico centrado na outra extremidade. Como o movimento do elétron num estado ligado desse potencial terá a mesma simetria, a densidade de probabilidade $\psi^*\psi$ do estado eletrônico ligado terá mesmo valor em dois pontos situados de um lado e do outro do plano e eqüidistantes dele. Isso exige que cada autofunção ψ tenha exatamente o mesmo valor nesses dois pontos ou ainda que tenha num dos pontos um valor igual mas de sinal contrário ao do outro ponto. Isto é, as autofunções deverão ser *pares* ou *ímpares* em relação a uma reflexão no plano. Essa situação aparece esquematizada na parte inferior da figura 12-2 através do gráfico das autofunções normalizadas, par e ímpar, de menor energia ao longo da reta que une os dois núcleos. A idéia importante é que a autofunção ímpar deve necessariamente ter um valor nulo no centro desse segmento de reta, pois ela obdece à equação $\psi(-x) = -\psi(x)$, e se assim não fosse seria internamente inconsistente no centro onde $x = 0$. A função par, no entanto, não tem essa imposição e pode ter um valor apreciável em $x = 0$.

Como um elétron com densidade de probabilidade $\psi^*\psi$, representado por uma função ímpar, deve evitar o centro da molécula, ele evitará a região central. A integral de $\psi^*\psi$ em todo o espaço sendo igual a 1 e essa grandeza sendo relativamente pequena na região entre os núcleos, ela será apreciável na região externa aos núcleos. Essa região externa é onde o potencial é menos ligante de modo que um elétron desse tipo estará relativamente pouco ligado. A função ímpar poderia estar mais fortemente concentrada na região próxima aos núcleos, sendo ainda zero no centro, mas somente se sua curvatura fosse maior. Como maior curvatura exige maior energia cinética, isso não diminuiria a energia total do elétron. Um elétron cujo comportamento é descrito pela densidade de probabilidade de uma função par tem uma probabilidade relativamente alta de se encontrar na região onde o potencial é mais ligante, isto é, na região compreendida entre os dois núcleos. Um elétron desse tipo estará relativamente fortemente ligado. Os dois níveis de energia mais baixa de um elétron no potencial considerado aparecem na figura 12-2. Entendemos agora por que o mais baixo dos dois corresponde ao estado quântico para o qual a autofunção é par.

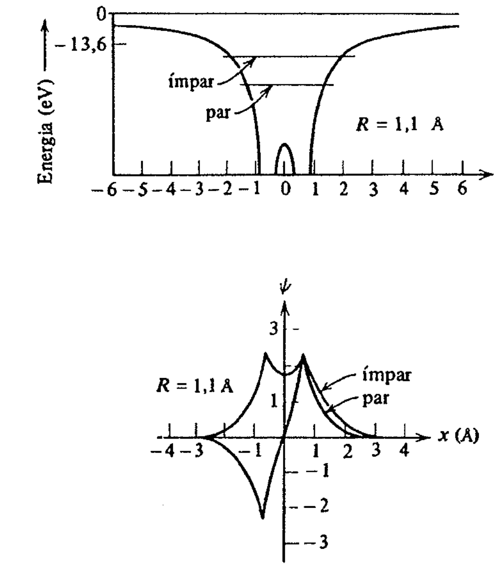


FIGURA 12-2. *Em cima*: A função potencial e os dois níveis de menor energia de um elétron numa molécula H_2^+ de distância internuclear $R = 1{,}1$ Å. A função potencial foi calculada ao longo da reta que passa pelos dois núcleos. *Embaixo*: Autofunções par e ímpar correspondentes aos dois níveis de energia, calculadas ao longo da reta internuclear. Próximo de cada um dos núcleos, ambas as autofunções têm intensidades que são exponenciais decrescentes com a distância a partir dos núcleos, como no estado fundamental do átomo de hidrogênio.

A figura 12-3 mostra a soma da energia do elétron e da energia de repulsão coulombiana internuclear para os dois estados de menor energia da molécula H_2^+, em função da distância internuclear R. Para valores muito grandes de R, o elétron se ligará a um ou outro núcleo no estado de energia mais baixa de um átomo de H, a energia de repulsão será desprezível e a energia do sistema terá então o valor familiar de $-13{,}6$ eV. Para o estado quântico com a autofunção

par, a energia do sistema inicialmente diminui para valores decrescentes de R. Isto ocorre porque a energia de ligação do elétron que já se encontra próximo a um dos núcleos torna-se mais rapidamente negativa do que a energia de repulsão entre os dois núcleos torna-se positiva quando o outro núcleo se aproxima. (O elétron no estado de autofunção par, para distâncias de separação internucleares moderadas, tende a se encontrar entre os núcleos, de modo que sua distância em relação a qualquer um dos dois núcleos é menor do que a distância que separa esses.) À medida que a distância internuclear diminui, a energia do sistema passa por um mínimo e depois começa a crescer rapidamente. Isto ocorre porque quando os núcleos se superpõem a energia de ligação do elétron não pode se tornar menos negativa do que $-(2)^2 \times 13{,}6$ eV $=$ $-54{,}4$ eV, energia do estado fundamental do átomo de hélio monoionizado, enquanto que a energia de repulsão internuclear aumenta sem limites, quando diminui a distância internuclear. No caso da autofunção par, a molécula encontra-se ligada de maneira estável por uma ligação covalente simples. No equilíbrio $R \simeq 1{,}1$ Å, quando a energia em função de R tem um mínimo de cerca de 2,7 eV de profundidade. A energia de ligação medida, isto é, a energia necessária

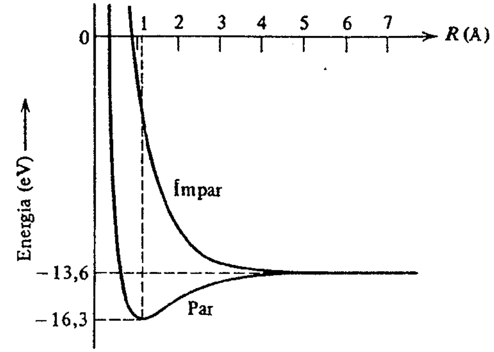


FIGURA 12-3. Energia total da molécula H_2 para os dois níveis eletrônicos de menor energia, em função da distância internuclear. A molécula encontra-se ligada sòmente no estado de autofunção eletrônica par.

para dissociar H_2^+ em H e H^+, está em bom acordo com esse valor. Devido à ligação sensivelmente mais fraca do elétron no estado de autofunção ímpar, a curva de energia total correspondente não tem mínimo. A molécula, portanto, não se ligará se a autofunção do elétron for ímpar porque a energia diminui sempre, quando a separação internuclear aumenta.

Se acrescentarmos agora um segundo elétron à H_2^+ para formar H_2, a energia do sistema diminuirá ainda mais, as duas forças atrativas adicionais que agem entre esse elétron e os núcleos superando a repulsão elétron-elétron. Para H_2 a energia de ligação é de cerca de 4,7 eV e a distância de separação internuclear no equilíbrio 0,7 eV. Assim H_2 é mais compacto e mais fortemente ligado do que H_2^+. O segundo elétron no H_2 vai para um estado quântico cuja autofunção tem as mesmas propriedades espaciais da autofunção do primeiro elétron. Isto é, no estado de mais baixa energia de H_2, ambos os elétrons se encontram num estado de mesma autofunção espacial – e esta autofunção é par em relação a uma reflexão no plano que se situa a meio caminho entre os núcleos. Assim a densidade de probabilidade de ambos apresenta uma certa concentração na região entre os núcleos. Como o princípio de exclusão obriga que os dois elétrons tenham autofunções de spin diferentes, eles terão componentes z do spin opostas. Usando a terminologia mais precisa da seção 9-3, a autofunção que descreve o sistema de dois elétrons indistinguíveis é o produto de uma autofunção espacial simétrica e a autofunção de spin anti-simétrica (isto é, singlete). Vimos nessa seção que os dois elétrons podem se encontrar relativamente mais próximos quando o sistema for descrito por uma tal autofunção. Isto é obviamente consistente com a idéia de que ambos têm uma razoável chance de se encontrarem próximos do ponto médio entre os núcleos.

Devido à superposição espacial completa das funções de onda dos elétrons indistinguíveis no H_2, torna-se totalmente impossível associar um elétron particular a um átomo particular da molécula. Em vez disto, os elétrons, responsáveis pela ligação que mantêm juntos os átomos no interior da molécula, participam da molécula ou da própria ligação. Esta é a idéia do *par comum ou compartilhado de elétrons, com spins "antiparalelos" que constituem uma ligação covalente*. Observe que se os dois elétrons tivessem spins paralelos não poderiam ambos estar na região entre os núcleos. Não poderiam então permanecer no espaço onde a atração exercida pelos núcleos sobre eles é otimizada. Se imaginarmos formar H_2 juntando dois átomos de H, haverá uma nítida diferença entre utilizar átomos com elétrons de spins "paralelos" ou "antiparalelos". Na figura 12-4 mostramos a previsão da mecânica quântica para a energia total do sistema em função da distância internuclear para as duas possibilidades. Obtém-se um estado ligado somente no caso de spins "antiparalelos". Os cálculos que fornecem as curvas da figura 12-4 levam em conta a repulsão elétron-elétron. Isto produz um efeito quantitativo no sentido de reduzir a ligação, mas não provoca nenhuma mudança qualitativa na descrição que apresentamos como origem da ligação covalente.

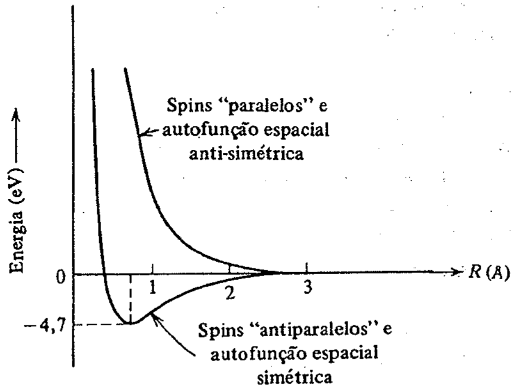


FIGURA 12-4. Energia total da molécula de H_2 para spins eletrônicos "paralelos" e "antiparalelos" em função da distância internuclear. A molécula constitui um estado ligado somente no caso onde os spins são "antiparalelos".

Somente dois elétrons podem formar uma ligação covalente. Dizemos que um elétron de um átomo *emparelha-se* com um elétron de spin *"antiparalelo"* de outro átomo. Se um átomo tem vários elétrons em sua subcamada externa incompleta, isto é, se ele tem vários elétrons de valência, cada um deles pode tentar formar uma ligação covalente com um elétron de valência de um átomo vizinho. Se existir, entretanto, dois elétrons de valência com spins "antiparalelos" num átomo, um elétron de valência adicional de outro átomo não conseguirá formar uma ligação com nenhum deles uma vez que os mesmos já estarão emparelhados entre si. Isto é, se o spin do elétron adicional for "antiparalelo" ao spin de um desses elétrons, ele será "paralelo" ao spin do outro. Como o princípio de exclusão aplicado à molécula impede que dois elétrons

com spins "paralelos" tenham a mesma autofunção espacial, o elétron adicional não poderá ocupar a mesma região molecular, favorável energeticamente, ocupada pelos elétrons que constituem o par preexistente. Portanto, os elétrons de valência de um átomo que são capazes de formar ligações covalentes são os que ainda não formam pares com spins "antiparalelos", em conseqüência do princípio de exclusão. Por exemplo, na teoria de Hartree todos os três elétrons $2p$ do N podem ter spins "paralelos" porque existem três valores possíveis do número quântico m_l para $l = 1$, de modo que nenhum deles fica obrigado a se emparelhar no átomo. (Na teoria da interação residual de Coulomb os três elétrons *têm* spins "paralelos" no estado fundamental do átomo de N com acoplamento LS.) Em conseqüência a molécula de N_2 tem três ligações covalentes. Mas o O tem um quarto elétron na subcamada $2p$ e o princípio de exclusão obriga-o a ter seu spin "antiparalelo" ao spin de um dos outros três. Existem então somente dois elétrons de valência desemparelhados no O e a molécula de O_2 tem somente duas ligações covalentes. Em geral, o número de elétrons de valência desemparelhados é igual ao número de elétrons na subcamada até que ela esteja meio cheia e é igual ao número de buracos da subcamada além desse limite.

Como na ligação iônica as forças se *saturam* na ligação covalente. Isto é, um dado átomo interage fortemente exclusivamente com um número limitado de outros átomos. A saturação é devida ao número limitado de elétrons ou buracos na subcamada ocupada mais externa do átomo. Diferentemente da ligação iônica a ligação covalente é *direcional*. A propriedade direcional não aparece no H_2, pois a densidade de probabilidade do elétron de valência, em cada átomo de H isolado, é esfericamente simétrica, a única direção definida na molécula de H_2 sendo então a que une os dois núcleos e a ligação covalente atua ao longo dessa direção, qualquer que ela seja. Num caso mais típico a densidade de probabilidade de um elétron de valência tem sua própria dependência direcional e certas direções preferenciais para formar ligações covalentes. As propriedades direcionais das ligações covalentes manifestam-se nas propriedades estruturais das moléculas ligadas covalentemente e constituem as bases da química orgânica. A distribuição de carga dos elétrons emparelhados numa ligação covalente tem uma simetria em torno do centro da molécula, como foi discutido no caso do H_2, de modo que não existe momento de dipolo elétrico permanente associado com a ligação covalente. A ligação é então às vezes denominada de *homopolar*. Como a ligação em moléculas que não contenham somente dois núcleos idênticos pode ser parcialmente iônica, embora predominantemente covalente, só moléculas do tipo O_2 e N_2 são estritamente homopolares.

12-4 ESPECTROS MOLECULARES

As moléculas podem permanecer ligadas tanto em estados excitados quanto no estado fundamental. Os espectros de emissão e absorção das moléculas são devidos às transições entre estados de energia permitidos. O diagrama de níveis de energia é relativamente complicado e difere em muitos aspectos do caso atômico. Para começar não podemos mais classificar os estados segundo o momento angular orbital eletrônico. Como a força que se exerce sobre um elétron não é uma força central (numa molécula diatômica, por exemplo, há dois centros de atração nuclear), o momento angular orbital L não se conserva. Nos termos da seção 7-9, as autofunções de energia não são autofunções do operador L^2_{op}. Numa molécula diatômica, contudo, a distribuição total de carga é simétrica em relação ao eixo que conecta os núcleos, digamos o eixo dos z, de modo que a componente do momento angular na direção desse eixo, L_z, se conserva. Então as autofunções moleculares da energia são autofunções de L_z e que L_z tem valores permitidos que são múltiplos inteiros de $\hbar$, análogos aos valores $m_l\hbar$ dos estados atômicos.

Uma outra diferença entre os casos atômico e molecular é que podemos desprezar o movimento nuclear num átomo, ou ainda considerá-lo simplesmente pelo emprego da massa reduzida do elétron. Tanto numa molécula como num átomo não precisamos evidentemente considerar o movimento de translação porque este, sendo livre, não é quantizado. Entretanto, os núcleos numa molécula podem se mover um em relação ao outro. Numa molécula diatômica, por exemplo, os núcleos podem vibrar em torno de sua distância de separação do equilíbrio e, além disso, todo o sistema pode girar em torno de seu centro de massa. A energia em cada um desses movimentos, de vibração ou rotação, é quantizada de modo que se espera um número muito maior de níveis de energia numa molécula do que num átomo. Na verdade, esses movimentos interagem ou se acoplam entre si e uma análise detalhada do problema deverá levar em conta isso.

É claro que a solução da equação de Schroedinger mesmo para as moléculas mais simples é muito difícil. Os resultados empíricos da espectroscopia molecular mostram, no entanto, que podemos considerar a energia de uma molécula como constituída de três partes principais: eletrônica, vibracional e rotacional. Os níveis de energia molecular se encontram em grupos bem separados, cada grupo associado a um estado eletrônico diferente da molécula. Para um dado estado eletrônico, os níveis aparecem também em grupos separados por intervalos de energia quase idênticos. Esses correspondem aos estados sucessivos de vibração dos núcleos. Dentro de um estado vibracional há uma estrutura fina de níveis atribuídos a diferentes estados de rotação da molécula. Essa estrutura de níveis sugere que podemos obter uma solução aproximada para a equação de Schroedinger separando-a em três equações, uma descrevendo o movimento dos elétrons, outra as vibrações do núcleo e outra a rotação dos mesmos. Na aproximação seguinte poderemos levar em conta o acoplamento entre os movimentos eletrônico e nuclear, como a ligação entre o momento angular eletrônico e a rotação da molécula e o acoplamento entre os movimentos nucleares de vibração e rotação.

O espectro emitido por uma molécula pode ser dividido em três regiões espectrais correspondentes aos diferentes tipos de transições entre os estados quânticos moleculares. No infravermelho longínquo, podemos observar os espectros de rotação, correspondentes a radiações emitidas em transições entre estados de rotação de uma molécula que possui um momento de dipolo elétrico. No infravermelho próximo, observamos os espectros de vibração-rotação, correspondentes às radiações emitidas em transições vibracionais de moléculas que possuem momento de dipolo elétrico, que comportam também mudanças nos estados de rotação. Na região do visível e ultravioleta observamos os espectros eletrônicos, correspondentes às radiações emitidas em transições eletrônicas. As vibrações eletrônicas descrevem vários ciclos durante o intervalo de tempo necessário para mudar a configuração nuclear (isto é a razão física que nos permite separar a autofunção num fator eletrônico e outro nuclear), de modo que os espectros eletrônicos têm uma estrutura fina determinada pelo estado de rotação e vibração dos núcleos durante as transições eletrônicas.

Nas seções que seguem examinaremos o movimento e espectros das moléculas diatômicas e deles extrairemos informações valiosas sobre suas propriedades.

12-5 ESPECTROS DE ROTAÇÃO

O movimento rotacional de uma molécula diatômica pode ser visualizado como a rotação de um corpo rígido em torno de seu centro de massa, como aparece ilustrado na figura 12-5. O centro de massa se encontra no eixo que conecta os núcleos e o momento angular associado com a rotação é um vetor que passa pelo centro de massa e se situa sobre o eixo de rotação, perpendicularmente ao eixo internuclear. A rotação em torno do próprio eixo internuclear é desprezível. O momento de inércia, ou inércia rotacional, em torno do eixo de rotação devido aos núcleos é $I = \mu R_0^2$, onde R_0 é a distância internuclear (no equilíbrio) e μ é a massa reduzida do sistema. Como aparece demonstrado na legenda da figura 12-5, a energia rotacional é, classica-

mente, $E_r = L^2/2I$, onde L é o momento angular do sistema em torno do eixo de rotação. A quantização do módulo do momento angular dá $L^2 = r(r+1)\hbar^2$ com o *número quântico rotacional* $r = 0, 1, 2, \ldots$ de modo que

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1) \tag{12-1}$$

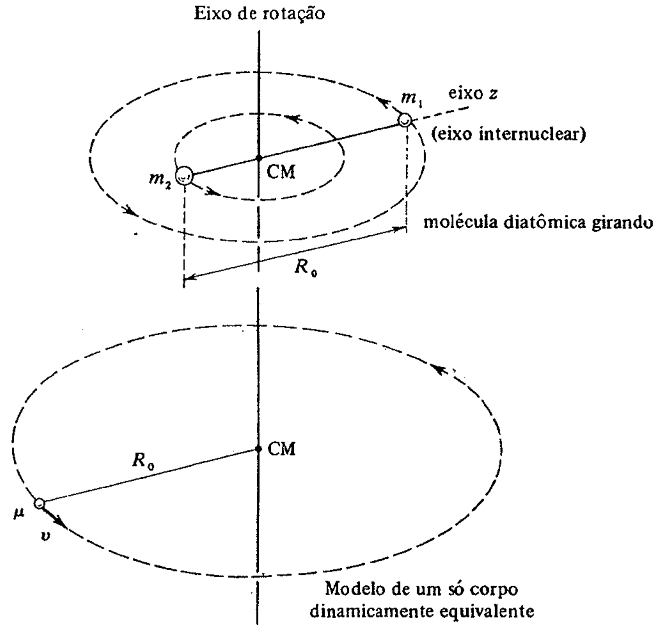


FIGURA 12-5. *Em cima*: Uma descrição simplificada de uma molécula diatômica constituída por duas massas m_1 e m_2 que giram em torno de seu centro de massa comum (CM) distando R_0 uma da outra. *Embaixo*: Um modelo dinamicamente equivalente constituído por uma massa reduzida $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ que gira em torno de um ponto fixo a uma distância R_0 deste. Se v é a velocidade da massa reduzida μ, sua energia cinética de rotação será $E_r = \mu v^2/2$ e seu momento angular $L = \mu v R_0$. Assim $E_r = \mu L^2/2\mu^2 R_0^2 = L^2/2\mu R_0^2 = L^2/2I$, onde $I = \mu R_0^2$ é seu momento de inércia ou inércia rotacional.

E os níveis sucessivos de rotação estarão separados em energia de

$$\Delta E_r = E_r - E_{r-1} = \frac{\hbar^2}{2I}[r(r+1) - (r-1)r] = \frac{\hbar^2}{I} r \tag{12-2}$$

A quantidade $\hbar^2/I$ para uma molécula típica tem um valor da ordem de 10^{-4} a 10^{-3} eV, de modo que uma pequena energia é suficiente para levar a molécula a um estado rotacional excitado. Por exemplo, à temperatura ambiente a energia de translação de origem térmica das moléculas é de $2{,}5 \times 10^{-2}$ eV e, conseqüentemente, as colisões normais podem transferir a energia necessária para a excitação. A qualquer temperatura dada as populações dos estados rotacionais obedecem à distribuição de Boltzmann, e como vários estados estão populados a população de cada um é pequena.

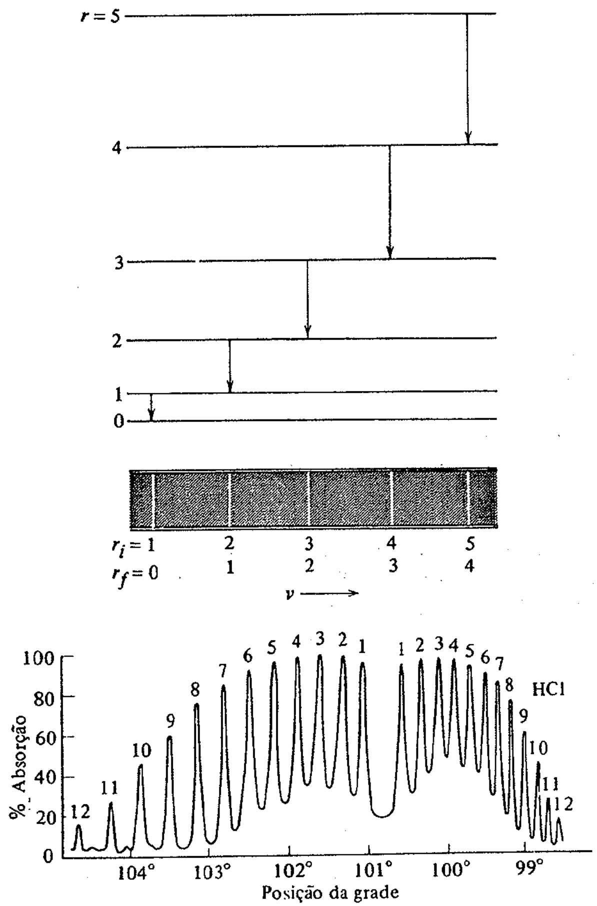


FIGURA 12-6. *Em cima*: Diagrama esquemático dos níveis de energia dos estados rotacionais de uma molécula diatômica e o espectro de emissão em freqüência correspondente para as transições permitidas. *Embaixo*: O espectro de absorção rotacional do HCl gasoso, a percentagem de absorção aparecendo em função de uma grandeza que é essencialmente uma medida do inverso do comprimento de onda ou número de onda.

Se a molécula tiver um momento de dipolo elétrico permanente, como ocorre com todas as moléculas diatômicas constituídas de núcleos diferentes, pode-se observar espectros de emissão e absorção. A emissão de radiação é devida à rotação do dipolo elétrico e a absorção de radiação produzida pela interação desse dipolo com o campo elétrico da radiação incidente.

Para radiação de dipolo elétrico, as transições permitidas entre os estados são dadas por uma regra de seleção análoga à do momento angular orbital em transições atômicas, explicitamente $\Delta r = \pm 1$. Os comprimentos de onda espectrais λ deduzem-se de (12-2) e de

$$\Delta E_r = h\nu$$

Isto é,

$$\frac{\hbar^2}{I} r = \frac{hc}{\lambda}$$

ou

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\hbar}{2\pi Ic} r \tag{12-3}$$

onde r é o número quântico do estado rotacional superior. Com a imposição $\Delta r = \pm 1$, a separação entre as linhas espectrais (em termos do recíproco do comprimento de onda) será $\Delta(1/\lambda) = \hbar/2\pi Ic$, uma constante. Isso aparece ilustrado na figura 12-6. Medidas da separação dão o valor de I, o momento de inércia da molécula e deste podemos estimar o valor da distância internuclear de equilíbrio R_0. No caso do HCl, por exemplo, encontramos $\hbar/2\pi Ic = 2079{,}4$ m^{-1}, o que dá $I = 2{,}66 \times 10^{-47}$ kg-m^2; da massa conhecida do H e do Cl obtemos então $R_0 = 1{,}27 \times 10^{-10}$ m como valor da separação entre os átomos da molécula. Espectros rotacionais puros são observados nas regiões de infravermelho longínquo ou microondas, sendo os comprimentos de onda correspondentes λ da ordem do milímetro até o centímetro. A figura 12-6 mostra um exemplo. Moléculas diatômicas com núcleos idênticos, como O_2, não tendo momento de dipolo elétrico permanente, não exibem espectros rotacionais puros.

EXEMPLO 12-2

(a) Determine a razão entre n_r, o número de moléculas no nível rotacional r, e n_0, o número no nível $r = 0$, em uma amostra em equilíbrio a uma temperatura T.

Do fator de Boltzmann temos

$$\frac{n_r}{n_0} = \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}_0} e^{-(E_r - E_0)/kT}$$

onde os $\mathcal{N}$s são os fatores de degenerescência, ou número de estados quânticos degenerados associados a cada nível de energia. Para a energia E_r existem $2r + 1$ estados, correspondentes ao número de valores possíveis do número quântico da componente z, m_r, associados a cada valor de r. Portanto, $\mathcal{N}_r = 2r + 1$ e $\mathcal{N}_0 = 1$, de modo que

$$\frac{n_r}{n_0} = (2r + 1) e^{-(E_r - E_0)/kT}$$

(b) Mostre que a população dos níveis de energia rotacionais cresce inicialmente com r e em seguida decresce quando r continua a aumentar.

De (12-1) temos $E_r = (\hbar^2/2I) r(r + 1)$ e $E_0 = 0$, de modo que

$$n_r = n_0 (2r + 1) e^{-(\hbar^2/2IkT) r(r+1)}$$

Quando r cresce, o fator $2r + 1$ também cresce enquanto que o fator exponencial diminui. Para valores

grandes de r o termo exponencial predomina e, assim, a princípio, n_r aumenta com r, mas rapidamente a exponencial suprime o aumento e n_r decresce para valores grandes de r. Por exemplo, para o HBr à temperatura ambiente, n_r é máximo para $r = 3$ com $n_3/n_0 \simeq 4$, enquanto que para $r = 9$ temos $n_9/n_0 \simeq 1/2$.

(c) Relacione essas populações com as intensidades das linhas rotacionais.

Considere o espectro de absorção. A probabilidade para que uma dada freqüência seja absorvida é proporcional ao número de moléculas no nível de energia rotacional inicial. Assim, a variação da intensidade das linhas de absorção ($\Delta r = +1$) é proporcional à população do nível de energia rotacional inicial (veja a figura 12-6). O leitor deverá propor um argumento semelhante para o espectro de emissão. ▲

12-6 ESPECTROS DE VIBRAÇÃO-ROTAÇÃO

Os núcleos não mantêm uma distância fixa entre si, é óbvio, como admitimos anteriormente, de modo que a molécula só funciona como um corpo rígido em rotação aproximativa mente. Na verdade, o momento de inércia I muda de valor quando a molécula gira devido à variação da distância internuclear. Além disso, os núcleos vibram em torno de uma distância dada de equilíbrio e esse movimento vibracional é quantizado. Consideremos então agora o movimento de vibração.

Para uma dada configuração eletrônica, a curva da energia potencial passa por um mínimo na distância internuclear de equilíbrio R_0. Próximo a R_0 a curva é aproximadamente parabólica de modo que pequenas oscilações são harmônicas simples. Segundo (6-89) a energia de tais oscilações é quantizada, verificando a relação

$$E_v = (v + 1/2) h\nu_0 \tag{12-4}$$

onde o *número quântico vibracional* $v = 0, 1, 2, 3, \ldots$ e a freqüência de vibração clássica é $\nu_0 = (1/2\pi)\sqrt{C/\mu}$. Observe que os níveis de energia são igualmente espaçados e existe uma energia de ponto zero $(1/2)h\nu$. A separação $h\nu_0$ vale 0,04 eV para o NaCl e como a energia de dissociação vale cerca de 1 eV, há aproximadamente 20 níveis vibracionais no poço de potencial. Na verdade, à medida que a energia aumenta, a curva de energia potencial torna-se anarmônica, de modo que os níveis não são igualmente espaçados mas ficam cada vez mais próximos uns dos outros. Os níveis rotacionais são ainda bem menos espaçados entre si, como vimos, havendo da ordem de 40 níveis rotacionais no caso do NaCl e cerca de 50 no HCl, entre cada par de níveis vibracionais.

EXEMPLO 12-3

(a) Dado que o equivalente à constante de força C de uma molécula de HCl que vibra é cerca de 470 N/m, determine a diferença de energia entre os dois primeiros estados vibracionais do HCl.

Temos para o HCl

$$\mu = \frac{35}{36} m_H \qquad \text{e} \qquad C = 470 \text{ N/m}$$

e também

$$m_H = \frac{1}{6{,}02 \times 10^{23}} \text{ g} = \frac{1}{6{,}02 \times 10^{26}} \text{ kg}$$

De (12-4) vem que $\Delta E = h\nu_0$, onde $\nu_0 = (1/2\pi)\sqrt{C/\mu}$. Usando então esses dados, obtemos como diferença de energia $h\nu_0 = (h/2\pi)\sqrt{C/\mu} = 0{,}59 \times 10^{-19}$ J $= 0{,}37$ eV.

(b) Sabendo que o momento de inércia do HCl vale $I = 2{,}66 \times 10^{-47}$ kg-m², determine a diferença de energia entre os dois primeiros estados rotacionais do HCl.

Como $E_r = (\hbar^2/2I)r(r+1)$, o estado rotacional de menor energia terá $E_0 = 0$ e o primeiro estado excitado terá uma energia $E_1 = (\hbar^2/2I)\,2 = \hbar^2/I$. A diferença de energia pedida será $\Delta E = \hbar^2/I$. Assim

$$\frac{\hbar^2}{I} = \frac{(6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J-s})^2}{(2\pi)^2 \times 2{,}66 \times 10^{-47}\ \text{kg-m}^2} = 4{,}2 \times 10^{-22}\ \text{J} = 2{,}6 \times 10^{-3}\ \text{eV}$$

A diferença de energia entre os dois níveis vibracionais mais baixos é, portanto, maior por um fator 142 do que a que existe entre os dois níveis rotacionais mais baixos do HCl.

(c) À temperatura ambiente, as colisões entre as moléculas de HCl num gás podem transferir energia cinética suficiente para excitar muitos estados *rotacionais*. A que temperatura o número de moléculas no primeiro estado *vibracional* excitado seria igual a $1/e$ (cerca de 37%) do número no estado vibracional fundamental?

Temos

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\mathcal{N}_1}{\mathcal{N}_0}\, e^{-(E_1 - E_0)/kT}$$

onde os índices inferiores referem-se a $v = 1$ ou $v = 0$. Os estados vibracionais não são degenerados, logo $\mathcal{N}_1 = 1 = \mathcal{N}_0$. Temos também $(E_1 - E_0) = h\nu_0$ de modo que

$$\frac{n_1}{n_0} = e^{-h\nu_0/kT}$$

e se $kT = h\nu_0$

$$n_1 = n_0 e^{-1}$$

Portanto

$$T = \frac{h\nu_0}{k} = \frac{0{,}59 \times 10^{-19}\ \text{J}}{1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J/K}} \simeq 4300\ \text{K}$$

será a temperatura para a qual o número de moléculas de HCl no primeiro estado vibracional excitado será 37% do número no estado fundamental. É claro que, à temperatura ambiente, o número de moléculas de Hcl no estado $v = 1$ é desprezível em relação ao número do estado fundamental. ▲

Se a molécula tem um momento de dipolo elétrico permanente para a distância internuclear de equilíbrio, como ocorre com HCl ou NaCl, haverá aspectos vibracionais de emissão e absorção devido às oscilações do momento de dipolo elétrico provenientes das oscilações da distância internuclear. A regra de seleção para transições de dipolo elétrico é $\Delta v = \pm 1$, de modo que $\Delta E_v \simeq h\nu_0$. As linhas espectrais resultantes encontram-se no infravermelho, entre 8000 Å e 50000 Å para a maioria das moléculas. Moléculas diatômicas com núcleos idênticos não têm espectros vibracionais por não possuírem momentos de dipolo elétrico para nenhuma distância internuclear. Numa transição vibracional a molécula pode também mudar seu estado rotacional de forma que mudanças vibracionais produzem um espectro combinado de vibração-rotação. A transição vibracional determina a região do espectro e as transições rotacionais determinam a separação das linhas. O espectro consiste de uma banda de linhas, como na figura 12-7.

Entre os resultados interessantes que podem ser obtidos pela análise dos espectros e estados vibracionais está a determinação da abundância relativa dos isótopos nucleares. A freqüência de vibração, $\nu_0 = (1/2\pi)\sqrt{C/\mu}$, depende das massas dos átomos na molécula através da massa reduzida μ. Se numa amostra de moléculas de HCl, por exemplo, os isótopos Cl^{35} e Cl^{37} estão presentes, as freqüências vibracionais e os níveis de energia resultantes serão ligeiramente diferentes para os dois tipos de molécula (veja figura 12-7). Suas linhas espectrais

conseqüentemente estarão deslocadas umas em relação às outras e pela medida das intensidades espectrais podemos obter a abundância relativa dos isótopos Cl^{35} e Cl^{37}.

Através de um raciocínio próximo ao utilizado acima, podemos obter uma evidência experimental sobre a existência da energia finita de ponto zero. Considere as moléculas H_2, HD e D_2, onde D representa o átomo de deutério. Como as forças elétricas são idênticas nos três casos obtemos para eles a mesma curva de energia potencial $V(R)$, ilustrada na figura 12-8. A energia necessária para dissociar a molécula é $E_d = V_0 - \delta$. Se a energia do estado fundamental δ fosse zero, então as energias de dissociação seriam idênticas, $E_d = V_0$ para as três moléculas. A teoria quântica prevê uma energia de ponto zero finita, explicitamente $\delta =$

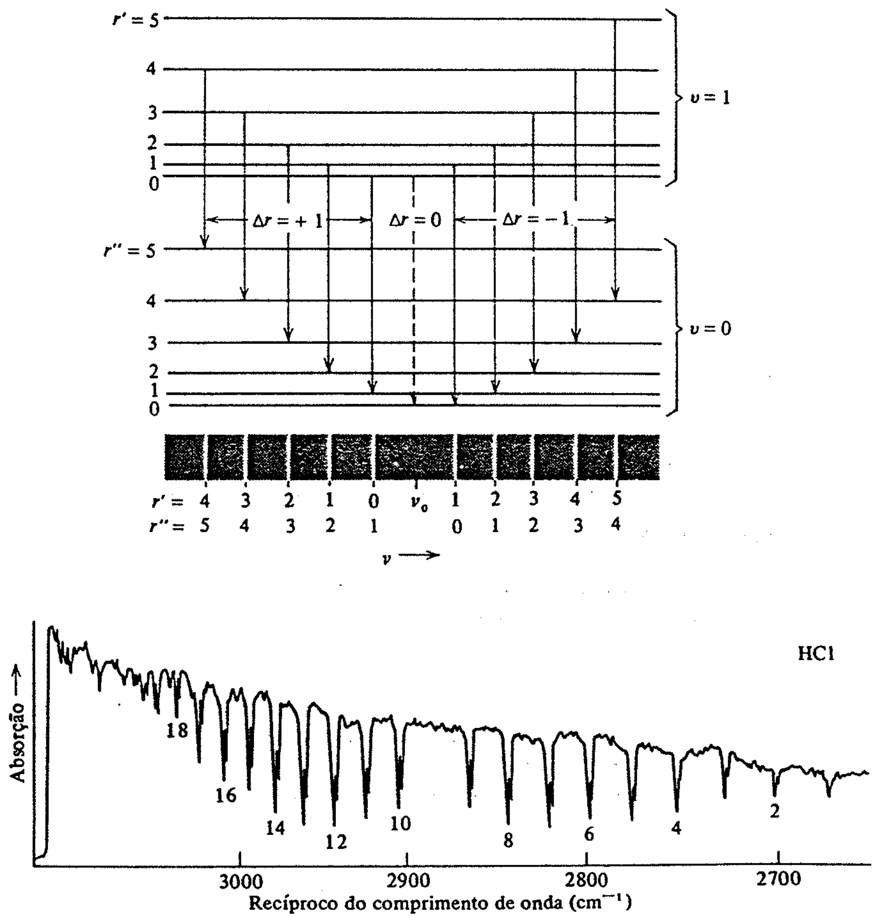


FIGURA 12-7. *Em cima*: Diagrama de níveis de energia para estados vibracionais e rotacionais de uma molécula diatômica, mostrando as transições permitidas e a formação de uma banda de linhas igualmente espaçadas, como aparece indicado no espectro abaixo. Observe que todas as transições $\Delta r = 0$ produziriam fótons de mesma freqüência ν_0, mas, sendo proibidas, a linha correspondente não existe no espectro. *Embaixo*: O gráfico registrando o espectro de absorção de vibração-rotação do HCl. Observe mais uma vez a ausência da linha central. As freqüências ligeiramente diferentes em cada linha de absorção são devidas à presença de dois isótopos do cloro.

$(1/2)h\nu_0$. Entretanto, como a massa reduzida μ entra na fórmula para ν_0, δ terá um valor diferente para cada tipo de molécula e suas energias de dissociação deverão diferir. De fato, com

$$\mu_D = 2\mu_{H_2} \qquad \text{e} \qquad \mu_{HD} = (4/3)\mu_{H_2}$$

podemos prever a diferença e observa-se que as energias de dissociação medidas diferem exatamente como previsto, verificando assim a existência da energia de ponto zero, como é exigido pelo princípio de incerteza.

Na tabela 12-1 aparecem as constantes rotacionais e vibracionais de algumas moléculas diatômicas.

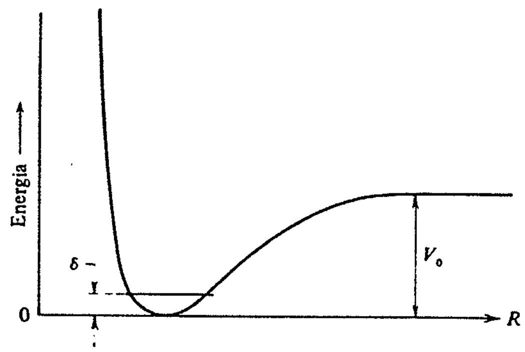


FIGURA 12-8. A energia para H_2, HD e D_2 é a mesma função da distância internuclear R. A energia do estado fundamental vibracional δ é, porém, diferente para cada uma das três moléculas.

12-7 ESPECTROS ELETRÔNICOS

Nas moléculas, os estados vibracionais e rotacionais são devidos ao movimento dos núcleos. É claro que existem também estados eletrônicos excitados. Para cada estado eletrônico, correspondente a uma configuração eletrônica diferente, há uma dependência diferente da energia da molécula com a distância internuclear. Como os átomos estão mais fracamente ligados nos estados excitados, as curvas representativas da energia potencial da molécula em função da distância internuclear tornam-se mais rasas e largas, e a separação internuclear de equilíbrio R_0 aumenta para valores crescentes da excitação eletrônica, como aparece ilustrado na figura 12-9. A separação em energia entre os diferentes estados eletrônicos vai de 1 a 10 eV, de modo que as transições entre os estados eletrônicos produz uma radiação na região visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético.

Para cada estado eletrônico E_e existem vários estados vibracionais ligados de energia E_v, e para cada estado vibracional existem vários estados rotacionais ligados de energia E_r. Desprezando interações entre esses modos, podemos escrever a energia total como $E = E_e + E_v + E_r$. As energias de todos os três modos podem mudar numa transição eletrônica, de modo que em geral podemos escrever

$$\Delta E = \Delta E_e + (E_v' - E_v'') + (E_r' - E_r'') \tag{12-5}$$

Os estados vibracionais e rotacionais iniciais (linha) e finais (duas linhas) diferem no grau de

ligação de forma que a distância internuclear de equilíbrio, o momento de inércia e a freqüência vibracional fundamental mudam. Um número muito grande de transições é possível e produz

TABELA 12-1. Constantes Rotacionais e Vibracionais de Algumas Moléculas Diatômicas

Molécula	R_0(Å)	ν_0(cm^{-1})	$\frac{\hbar^2}{2I}$(eV)	Molécula	R_0(Å)	ν_0(cm^{-1})	$\frac{\hbar^2}{2I}$(eV)
H_2	0,74	4395	$7{,}56 \times 10^{-3}$	LiH	1,60	1406	$9{,}27 \times 10^{-4}$
HD	0,74	3817	$5{,}69 \times 10^{-3}$	HCl^{35}	1,27	2990	$1{,}32 \times 10^{-3}$
D_2	0,74	3118	$3{,}79 \times 10^{-3}$	$NaCl^{35}$	2,51	380	$2{,}36 \times 10^{-5}$
Li_2	2,67	351	$8{,}39 \times 10^{-5}$	KCl^{35}	2,79	280	$1{,}43 \times 10^{-5}$
N_2	1,09	2360	$2{,}48 \times 10^{-4}$	KBr^{79}	2,94	231	$9{,}1 \times 10^{-6}$
O_2	1,21	1580	$1{,}78 \times 10^{-4}$	HBr^{79}	1,41	2650	$1{,}06 \times 10^{-3}$

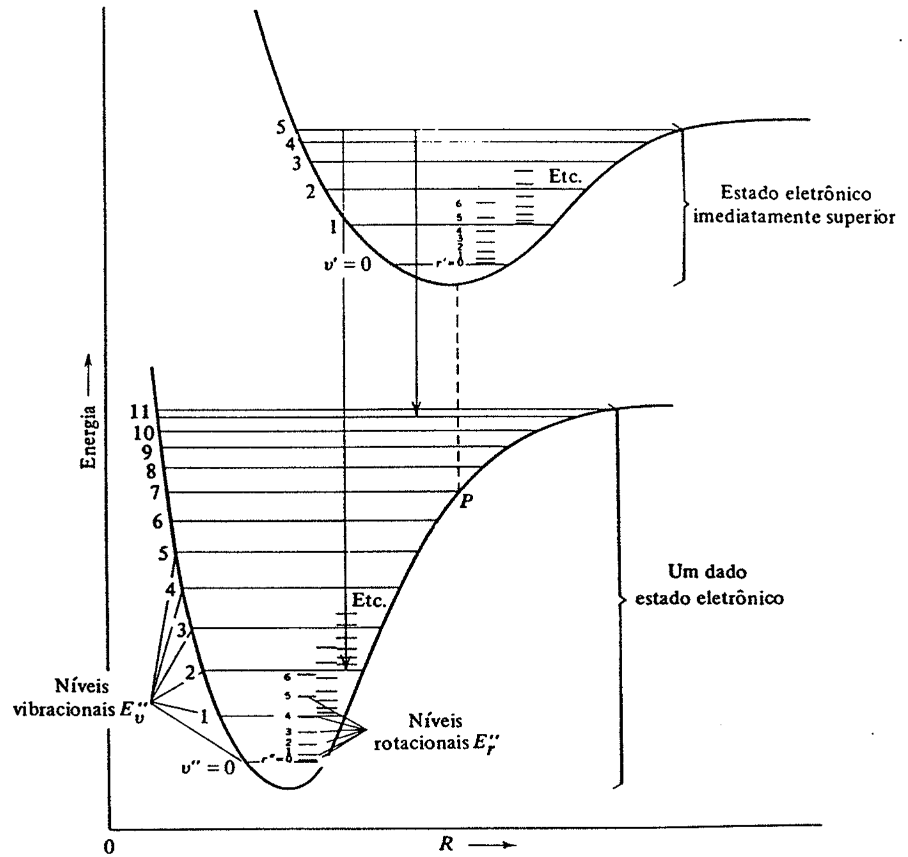


FIGURA 12-9. Ilustração das curvas da energia molecular em função da distância internuclear para dois estados eletrônicos. Cada estado eletrônico tem seu próprio conjunto de níveis vibracionais e cada nível vibracional tem seu próprio conjunto de níveis rotacionais.

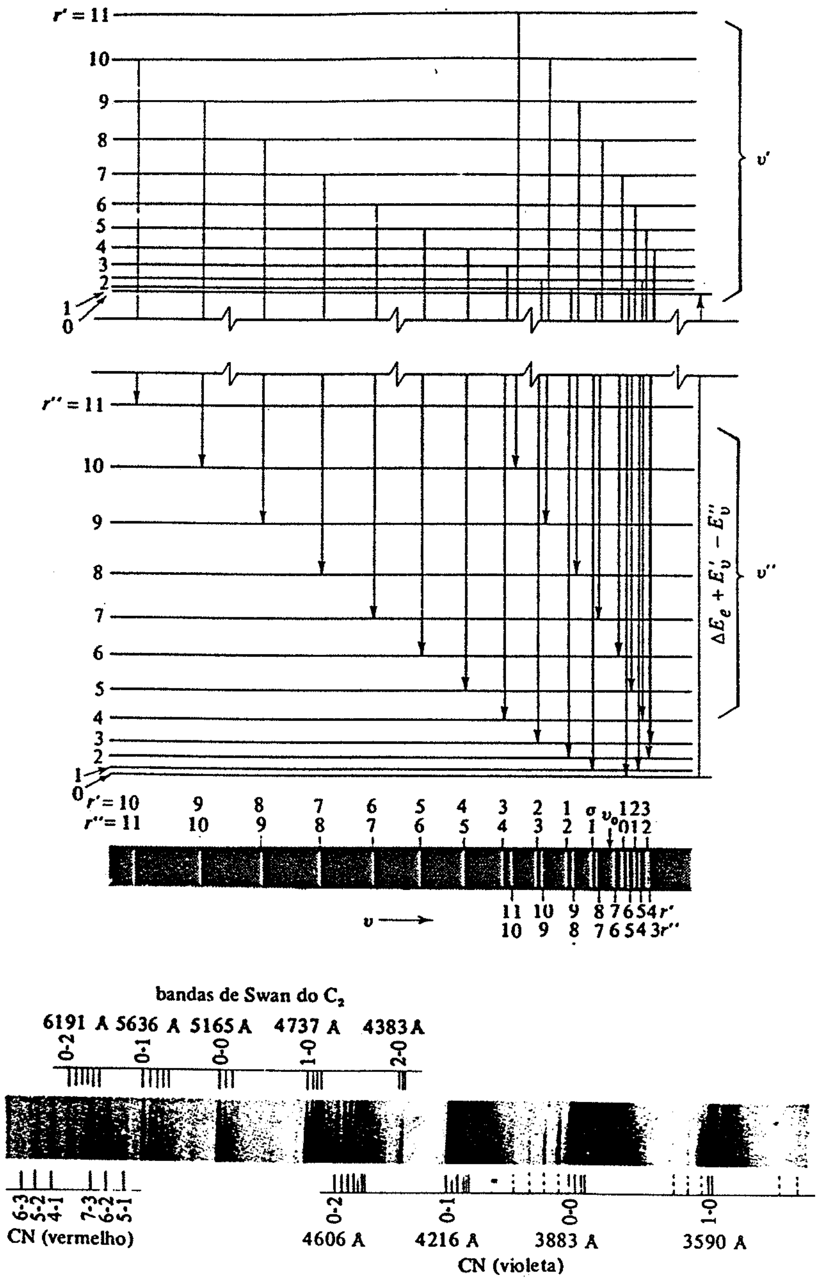


FIGURA 12-10. *Em cima*: Diagrama dos níveis de energia e transições que levam à formação de uma banda eletrônica. Diferentemente da figura 12-7, o espectro de banda indicado se volta sobre si mesmo dando origem a um topo de banda na extremidade direita do espectro. Observe novamente que a transição de freqüência ν_0 está ausente. *Embaixo*: Bandas produzidas por moléculas de CN e C_2 num arco de carvão no ar. (De Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, 1950. D. Van Nostrand Co., Inc., Nova Iorque)

um espectro complexo de linhas que aparecem numa série de bandas como vem ilustrado na figura 12-10. Daí o termo *espectros de bandas*.

O termo ΔE_e é a diferença de energia dos mínimos dos dois estados eletrônicos. O termo vibracional é $E'_v - E''_v = (v' + 1/2)h\nu'_0 - (v'' + 1/2)h\nu''_0$ e o termo rotacional $E'_r - E''_r = (\hbar^2/2I')r'(r' + 1) - (\hbar^2/2I'')r''(r'' + 1)$. Para uma dada transição eletrônica, o espectro consiste de bandas, cada uma delas correspondendo a dados valores de v' e v'' e todos valores possíveis de r' e r''. As regras de seleção determinam as combinações possíveis de valores de v', v'', r' e r''. A regra de seleção rotacional aqui é $\Delta r = 0, \pm 1$ para radiação de dipolo elétrico. Essa regra é menos restritiva do que para rotação pura, a transição $\Delta r = 0$ sendo permitida aqui. A razão disso vem de que a mudança na configuração eletrônica que acompanha a mudança rotacional elimina as considerações de paridade que levaram anteriormente a excluir $\Delta r = 0$ (veja seção 8-7). A regra de seleção vibracional para radiação de dipolo elétrico é $\Delta v = \pm 1$ de um oscilador harmônico simples. Se, porém, o potencial se desvia do harmônico simples, isto é, se ele é anarmônico, então $\Delta v = 2, 3, \ldots$ etc., ... também é permitido. Essas regras vibracionais aplicam-se somente se o estado eletrônico não muda e somente para bandas puramente de vibração-rotação. Se houver uma mudança do estado eletrônico então as regras de seleção são determinadas pelo chamado *princípio de Franck-Condon* que explicaremos a seguir.

Vimos que existe pouca interação entre o movimento eletrônico e nuclear numa molécula. Além do mais, o tempo característico para uma transição eletrônica é $\Delta t \simeq 10^{-16}$ s, enquanto que o intervalo de tempo para uma vibração nuclear é muito maior, $\Delta t \simeq 10^{-13}$ s. Em conseqüência, a distância internuclear permanece, aproximadamente, a mesma durante uma transição eletrônica e uma linha vertical (uma linha de R constante) na figura 12-9 representa fielmente uma transição desse tipo. Se o estado superior corresponde a $v' = 0$, então a função distribuição de probabilidade para o oscilador só é apreciável para a região de R próximo da separação de equilíbrio e uma transição eletrônica para o estado inferior deixa a molécula próximo ao ponto P na curva da energia potencial da figura. Isso corresponde a $v'' = 7$ para o estado inferior. Observe que classicamente os núcleos têm energia cinética pequena nas duas situações porque por um lado, inicialmente, $v' = 0$ e, por outro, porque P corresponde ao ponto extremo do movimento vibracional para $v'' = 7$. Isso preenche o requisito de que a velocidade nuclear relativa seja aproximadamente a mesma em ambos os estados no instante da transição, de modo que o movimento nuclear seja capaz de se ajustar rapidamente às novas condições eletrônicas. As transições são mais favoráveis sob essas condições. Quanticamente obtemos o mesmo resultado porque no estado fundamental de um oscilador, como é o caso para $v' = 0$, a amplitude máxima da autofunção ocorre no centro do movimento, enquanto que para estados superiores, como $v'' = 7$, a autofunção tem amplitude máxima próximo às extremidades da oscilação. Como a integral do elemento de matriz de dipolo elétrico, (8-42), que determina as intensidades relativas, ou regras de seleção, envolve um produto das autofunções dos estados superior e inferior, as intensidades só serão grandes quando as autofunções tiverem uma superposição espacial significativa. Em geral, as transições mais favorecidas são aquelas que, de um ponto de vista clássico, podem ocorrer com os estados inicial e final tendo mesma distância internuclear e os núcleos nos extremos de suas oscilações. Na figura 12-9 aparecem exemplos disso, através das linhas verticais de $v' = 5$ para $v'' = 2$ ou $v'' = 11$. Essas regras foram deduzidas por Franck através de considerações clássicas e foram retomadas por Condon no quadro de um formalismo puramente quântico.

Se o estado eletrônico excitado não for ligado, a molécula se dissocia. Como tais estados não ligados têm um *continuum* de energias possíveis, o espectro correspondente fornece uma banda contínua. A observação de um *continuum* no espectro de absorção de uma molécula é, portanto, uma evidência experimental da dissociação fotoquímica.

12-8 O EFEITO RAMAN

Um interessante efeito que fornece muita informação sobre os estados quânticos moleculares foi descoberto experimentalmente em 1928 por Raman. Trata-se do espalhamento de luz por moléculas com uma mudança de freqüência. O leitor deve estar familiarizado com outro processo de espalhamento de luz. No espalhamento comum de Rayleigh por moléculas, a freqüência da luz espalhada é a mesma da luz incidente. No processo de fluorescência, a freqüência da luz incidente coincide com uma freqüência de absorção das moléculas espalhadoras do gás. Este é um fenômeno de ressonância onde a molécula é levada a um estado excitado e, após um breve tempo de vida aí, reemite luz numa freqüência diferente. No efeito Raman, a freqüência da luz espalhada é diferente da freqüência da luz incidente mas esta freqüência incidente *não* está relacionada com alguma freqüência característica da molécula espalhadora.

Se a radiação incidente for intensa e monocromática com freqüência ν, observa-se que a luz espalhada a 90° com a direção incidente contém além da radiação de freqüência ν (espalhamento de Rayleigh) radiações mais fracas de freqüência $\nu \pm \nu'$ (espalhamento Raman). O espectro de espalhamento apresenta portanto linhas Raman fracas de cada lado da linha Rayleigh. Se mudarmos a freqüência da luz incidente observamos novamente linhas fracas de cada lado da linha de Rayleigh no espectro espalhado, com a mesma diferença em freqüência que antes. A *diferença* de freqüência ν' entre a luz incidente e espalhada no efeito Raman é característica de transições na molécula espalhadora. Durante o processo de espalhamento a molécula pode mudar seu estado de uma energia permitida a outra. Para que a energia seja conservada no processo, o fóton espalhado deverá ter uma energia diferente do fóton incidente de uma quantidade igual e em sentido oposto à mudança da energia molecular.

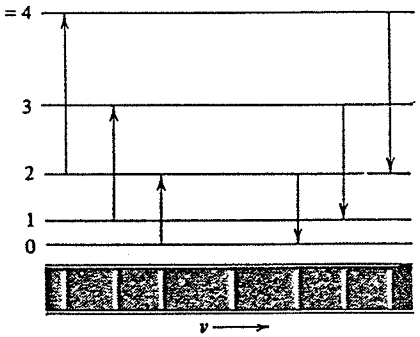


FIGURA 12-11. Diagrama esquemático mostrando a origem das linhas rotacionais de Raman de cada lado da linha de espalhamento Rayleigh.

Considere uma molécula espalhadora num estado rotacional r. No espectro rotacional comum encontrar-se-ão linhas correspondentes a transições com $\Delta r = \pm 1$. No espectro de espalhamento Raman, contudo, observam-se deslocamentos em freqüência a partir da freqüência da luz incidente que correspondem a transições rotacionais na molécula espalhadora com $\Delta r = \pm 2$. Assim, transições que não são permitidas no espectro comum de emissão ou absorção são permitidas no processo Raman. Uma análise em mecânica quântica do processo Raman leva à conclusão de que uma transição Raman entre os estados α e β só pode ocorrer se existir um estado γ tal que sejam permitidas transições comuns entre α e γ e entre β e γ. Tudo se passa como se fôssemos de α para β passando por γ. Nesse caso, se α tem número quântico r, γ terá $r \pm 1$. Uma transição comum de γ a β, contudo, exige nova mudança $\Delta r = \pm 1$, de modo que a mudança total em r de α a β é $\Delta r = 0, \pm 2$. A regra de seleção $\Delta r = 0$ fornece o espalhamento Rayleigh e a regra de seleção $\Delta r = \pm 2$ dá o espalhamento Raman. No espectro espalhado, portanto, observam-se linhas de cada lado da linha incidente espaçadas duas vezes mais em freqüência do que no espectro rotacional comum. Isto aparece esquematizado na figura 12-11.

Há também um efeito Raman com estados vibracionais. No processo de espalhamento por um fóton de freqüência ν, uma molécula pode mudar seu estado vibracional. Devido a que $\Delta v = \pm 1$, o estado vibracional final da molécula pode ser um logo acima ou logo abaixo do nível inicial. A freqüência do espalhamento Raman portanto será $\nu \pm \nu'$, onde a mudança de freqüência ν' será uma freqüência vibracional característica da molécula. A temperaturas comuns, a maioria das moléculas estão no estado vibracional fundamental $v = 0$, e as moléculas absorvem energia passando para o estado $v = 1$. Assim, somente a linha de freqüência mais baixa, $\nu - \nu'$, aparece no espectro Raman. A linha de freqüência mais alta $\nu + \nu'$ pode, no entanto, ser observada se o nível $v = 1$ estiver suficientemente populado para que haja transições bastantes de $v = 1$ para $v = 0$ para produzir intensidades detectáveis. Isto é tão mais provável quanto menor for a energia do estado $v = 1$ e quanto maior for a temperatura do gás espalhador.

Como um exemplo da utilidade do espalhamento Raman, consideremos moléculas com dois núcleos idênticos, tal como O_2 e N_2. Não podemos observar diretamente espectros rotacionais ou vibracionais em tais moléculas por não terem elas momento de dipolo elétrico. Podemos entretanto obter um espectro correspondente às vibrações e rotações dessas moléculas no espalhamento Raman. A radiação incidente polariza a molécula, induzindo um momento de dipolo elétrico, permitindo absorção e emissão de radiação correspondente a movimentos rotacionais e vibracionais da molécula. É claro que numa transição eletrônica no O_2 ou N_2 a estrutura fina do espectro revela a estrutura vibracional e rotacional, mas um tal espectro se encontra no ultravioleta e a estrutura fina é muito difícil de ser resolvida. Historicamente, Rasetti usou o espectro Raman para fazer a primeira determinação do momento de inércia da molécula de N_2.

12-9 DETERMINAÇÃO DO SPIN NUCLEAR E NATUREZA DA SIMETRIA

Desprezamos as interações mais fracas que entram na estrutura detalhada de espectros moleculares, tais como o efeito do spin nuclear nos estados de energia de uma molécula. Não podemos ignorar entretanto um efeito muito importante que os spins nucleares têm sobre o espectro de uma molécula mesmo quando a interação entre spins é fraca. Os estados que podem ser ocupados e as transições permitidas de uma molécula diatômica com núcleos idênticos são limitados por exigências de simetria. Se os spins nucleares são inteiros (0, 1, 2, . . .) a autofunção total da molécula deverá ser simétrica em relação a uma troca dos índices dos dois núcleos idênticos ou bósons. Se os spins nucleares são semi-inteiros (1/2, 3/2, . . .) a autofunção total da molécula deverá ser anti-simétrica numa permuta dos índices dos dois núcleos por serem estes férmions idênticos.

Se desprezarmos as pequenas interações entre os modos associados com os comportamentos eletrônicos, vibracional, rotacional e de spin nuclear da molécula, poderemos escrever a autofunção molecular como um produto de quatro fatores. O fator eletrônico não contém os índices nucleares contrariamente aos outros três. O fator ψ_v das vibrações da separação internuclear é sempre simétrico em relação a uma permuta dos índices nucleares, como pode ser visto facilmente pelo fato de que podemos escrever

$$\psi_v = \psi_v(|x_1 - x_2|)$$

onde x_1 e x_2 são as coordenadas dos núcleos denotados por 1 e 2, medidas ao longo do segmento de reta que une os dois núcleos. Isto é, a variável independente na autofunção vibracional é o *módulo* da distância entre os dois núcleos idênticos. Como ele não muda quando se permutam os índices nucleares, ψ_v não muda e é então simétrica em relação a esta troca. A simetria da autofunção molecular é conseqüentemente governada pela simetria dos seus fatores rotacional e spin nuclear.

A pergunta sobre o que ocorre ao sinal do fator rotacional ψ_r quando se permutam os índices dos núcleos idênticos está intimamente relacionada com a pergunta sobre o que acontece ao sinal quando se trocam os sinais de todas as coordenadas, desde que possamos escolher a origem do sistema de coordenadas no centro da molécula (isto é, em seu centro de massa, a meia distância entre os núcleos). Com essa escolha a operação de paridade (8-44) $(x \to -x, y \to -y, z \to -z)$ cumpre o mesmo papel que a operação de simetria $(1 \to 2, 2 \to 1)$, e a simetria de ψ_r torna-se

idêntica à sua paridade. Podemos então aplicar a interpretação de (8-47) para determinar a paridade de ψ_r, se substituirmos o número quântico l do momento angular orbital usado lá pelo número quântico rotacional r usado aqui, e concluiremos que ψ_r é par se r for par e ímpar se r for ímpar. A explicação disso é que se o momento angular rotacional da molécula *é* quantizado então não poderá haver torques agindo sobre ela, e a função energia potencial que descreve o meio externo (se ele existe) onde se realiza a rotação da molécula deverá ser esfericamente simétrica em relação à nossa origem de coordenadas. Esta é a única exigência para a validade de (8-47). Reunindo, vemos que a autofunção rotacional ψ_r será simétrica se r for par e anti-simétrica se r for ímpar.

Consideremos agora uma situação na qual o *número quântico i associado ao momento angular de spin nuclear* tem um dos valores seguintes $i = 1/2, 3/2, 5/2, \ldots$ A autofunção molecular completa deverá então ser anti-simétrica numa permuta dos índices nucleares. Há duas maneiras disto ocorrer: (1) a autofunção de spin nuclear é anti-simétrica e a autofunção rotacional é simétrica ou (2) a autofunção de spin nuclear é simétrica e a autofunção rotacional é anti-simétrica. Ambas as possibilidades ocorrerão mas não na mesma molécula. A razão disso é: (1) a simetria do fator autofunção de spin nuclear é determinada pela orientação relativa dos dois spins nucleares (por exemplo, para $i = 1/2$, o caso simétrico corresponde aos dois spins paralelos enquanto que o caso anti-simétrico corresponde aos dois spins antiparalelos, como no caso dos elétrons com número quântico $s = 1/2$) e (2) a interação entre os spins nucleares é muito pequena de modo que se eles têm uma orientação relativa particular irão mantê-la por muito tempo (às vezes anos).

Praticamente é como se existissem dois tipos diferentes de moléculas. O tipo com *autofunções de spin nuclear simétricas* é denominado *orto* e o tipo com *autofunções de spin nuclear anti-simétricas* é chamado *para*, assim por exemplo diz-se ortoidrogênio e paraidrogênio. A mesma terminologia é utilizada tanto para i semi-inteiro como para i inteiro. Se i for semi-inteiro, a espécie *orto* tem somente autofunções rotacionais anti-simétricas e a espécie *para* somente autofunções rotacionais simétricas, como consideramos acima. Se i for inteiro, a simetria da autofunção total fica invertida de modo que o tipo *orto* terá somente autofunções rotacionais simétricas e o tipo *para* somente autofunções rotacionais anti-simétricas. Essas relações estão resumidas no esquema de níveis de energia rotacionais da figura 12-12. O par à esquerda é para moléculas cujos núcleos têm spin semi-inteiro. Para as espécies orto de tais moléculas somente os estados rotacionais de r ímpar podem ser populados porque a autofunção rotacional deve ser anti-simétrica, e isso só ocorre para r ímpar. Nas espécies para, somente os estados rotacionais simétricos podem ser ocupados, e estes são os de r par. Essas relações se invertem para moléculas de spin nuclear inteiro, como aparece no par de níveis de energia à direita da figura 12-12. Os pontos indicam os níveis de energia que podem ser ocupados e as flechas mostram as transições possíveis entre esses níveis.

Como as moléculas que têm dois núcleos idênticos não têm momentos de dipolo elétrico, não podemos observar diretamente os espectros rotacionais emitidos durante essas transições. Podemos, no entanto, observar indiretamente transições entre estados rotacionais no espalhamento Raman ou nos espectros de banda, como foi explicado nas seções anteriores.

As medidas do número de transições efetuadas pelos tipos para de tais moléculas em relação ao número de transições dos tipos orto constituem um processo usado com freqüência na determinação do valor dos números quânticos de spin i dos núcleos que formam as moléculas. Esses números são proporcionais à quantidade relativa dos dois tipos de moléculas presentes na amostra e, a temperaturas comuns, são proporcionais ao número de estados de spin nuclear para as duas espécies. Mostraremos no exemplo 12-6 que a razão do número de estados de spin anti-simétricos, $\mathcal{N}_{para}$, para o número de estados de spin simétricos, $\mathcal{N}_{orto}$, vale

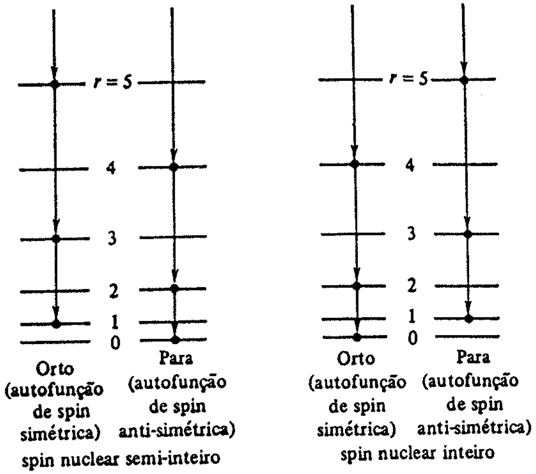


FIGURA 12-12. Ilustração da relação entre os estados rotacional e de spin que podem ser ocupados nas moléculas com spins nucleares idênticos semi-inteiros e inteiros. Os pontos indicam os estados possíveis e as flechas mostram as transições entre esses estados.

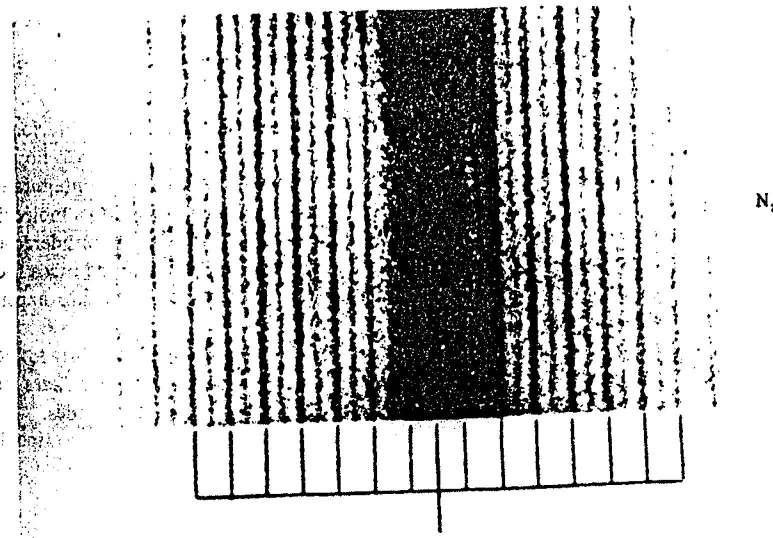


FIGURA 12-13. Intensidades que se alternam num espectro rotacional Raman do N_2, excitado pela linha de 2536,5 A do Hg.

$$\frac{\mathcal{N}_{para}}{\mathcal{N}_{orto}} = \frac{i}{i+1} \tag{12-6}$$

O número de transições deverá obedecer a esta razão, de modo que se obtém uma *alternância*

de intensidades nos espectros Raman ou espectros de banda, de moléculas diatômicas com núcleos idênticos. Isso pode ser visto na fotografia do espectro rotacional Raman do N_2 apresentado na figura 12-13, onde as intensidades medidas das linhas sucessivas estão precisamente na razão 1/2. Ainda mais dramático é o espectro do C_2 para o qual esta razão é 0/1 devido à total ausência das linhas alternadas! Não mostramos esse espectro porque o drama só é aparente depois de uma comparação cuidadosa entre as freqüências das linhas medidas e previstas demonstrando que metade das últimas não são observadas.

EXEMPLO 12-4

Determine os valores dos números quânticos i do spin nuclear dos núcleos das moléculas de N_2 e C_2 utilizando as razões das intensidades medidas 1/2 e 0/1 em (12-6).

Como os valores possíveis de i são limitados a $i = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \ldots$, uma simples inspeção demonstra que a solução para

$$\frac{1}{2} = \frac{i}{i+1}$$

é $i = 1$. Este é o spin do núcleo de N (na verdade de seu isótopo único N^{14}).

Para

$$\frac{0}{1} = \frac{i}{i+1}$$

a solução é obviamente $i = 0$. Este é o spin do núcleo do C (na verdade de seu isótopo mais abundante C^{12}, já que os outros isótopos C^{13} e C^{14} são tão raros que o C^{12} domina totalmente o espectro). ▲

A razão da ausência total da metade das transições que envolvem os níveis rotacionais de moléculas com núcleos idênticos de $i = 0$ é que $i = 0$ significa que os núcleos são bósons sem spin de modo que a autofunção molecular é necessariamente simétrica e não contém fator de spin. Conseqüentemente seu fator rotacional deve ser sempre simétrico obrigando a molécula a se situar somente nos níveis rotacionais de r par. A prova da veracidade dessas considerações de simetria vem do fato de que se numa molécula de C_2 os núcleos não forem idênticos (por exemplo, $C^{12} - C^{13}$, observa-se a metade das transições antes ausentes. Este fato experimental levou na verdade à descoberta do isótopo C^{13}.

Como dissemos anteriormente, o método do exemplo 12-4 foi largamente utilizado. Foi usado na primeira determinação do spin $i = 1/2$ do próton, a partir da razão de intensidades medida de 1/3 do espectro do H_2. As medidas só são difíceis para valores de i muito grandes.

A determinação do caráter da simetria dos núcleos idênticos de uma molécula do tipo do N_2 é uma questão de identificar *que* linhas do espectro são mais intensas.

EXEMPLO 12-5

No N_2 observa-se que as transições que envolvem estados rotacionais de r par produzem as linhas mais intensas. Determine o caráter da simetria dos núcleos nessa molécula.

Como (12-6) mostra que a maior população é a de estados de spin nuclear simétricos (orto) e como estados rotacionais de r par são também simétricos, os estados de spin nuclear simétricos estão associados com os estados rotacionais simétricos. Conseqüentemente o núcleo N^{14} deve ser um bóson. ▲

A determinação da natureza da simetria feita dessa forma em vários núcleos forneceu algumas das primeiras evidências para a correlação entre o caráter da simetria e spin (veja a tabela

9-1). Além do mais, veremos no Capítulo 15 como o fato de que o núcleo particular N^{14} é um bóson com $i = 1$ foi usado antigamente para mostrar que os núcleos devem conter prótons e nêutrons em vez de prótons e elétrons.

EXEMPLO 12-6

Mostre que a razão entre o número de estados de spin anti-simétricos e o número de estados de spin simétricos é $i/(i + 1)$, de acordo com (12-6).

O número de estados de spin possíveis para uma partícula de um dado número quântico i é igual ao número de valores possíveis do número quântico m_i associado à sua componente z. Como os valores de m_i diferem de números inteiros e vão de $-i$ a $+i$, esse número de valores possíveis é o familiar $(2i + 1)$. O número total de combinações independentes possíveis de estados de spin i será portanto $(2i + 1)(2i + 1) = (2i + 1)^2$ para duas partículas idênticas. Em $(2i + 1)$ desses estados ambas as partículas terão o mesmo valor de m_i e estarão portanto em estados de spin idênticos. Para esses a autofunção de spin do sistema de duas partículas é simétrico em relação a uma troca do índice das partículas (como os membros superior e inferior de (9-18) no caso $i = 1/2$). Dos $(2i + 1)^2 - (2i + 1) = 2i(2i + 1)$ estados restantes, a metade será simétrica e a outra metade anti-simétrica em tal permuta, pois metade envolverá as somas dos produtos de autofunções de spin individuais e a outra metade envolverá as diferenças dos mesmos produtos (como o membro central de (9-18), e (9-17), no caso de $i = 1/2$). Assim, o número total de autofunções simétricas será

$$\mathcal{N}_{\text{simétricas}} = \mathcal{N}_{\text{orto}} = (2i + 1) + (1/2)2i(2i + 1) = (i + 1)(2i + 1)$$

e o número total de autofunções anti-simétricas será

$$\mathcal{N}_{\text{anti-simétricas}} = \mathcal{N}_{\text{para}} = (1/2)2i(2i + 1) = i(2i + 1)$$

A razão entre o número de autofunções ou estados de spin valerá

$$\frac{\mathcal{N}_{\text{para}}}{\mathcal{N}_{\text{orto}}} = \frac{i}{i+1}$$

de acordo com (12-6). ▲

QUESTÕES

1. Discuta a afirmação de que a lei de força interatômica deve ser atrativa para permitir fases condensadas e deve ser repulsiva para impedir um volume nulo.

2. Você esperaria encontrar H_3 num estado ligado? He_2? Explique.

3. Dos denominados gases inertes, qual formaria mais facilmente moléculas com outros elementos? Explique.

4. Como você explicaria a existência de estados ligados de XeF_4 tendo em vista a ausência de elétrons de valência no átomo de Xe?

5. As autofunções pares ou ímpares do H_2^+ têm paridade par ou ímpar?

6. Explique por que somente dois elétrons podem formar uma ligação covalente.

7. Você prevê ligação iônica ou covalente na molécula de H_2O? No NH_3? No CH_4? Você precisa da experiência para decidir ou pode *a priori* afastar uma ou outra das duas possibilidades?

8. Do fato de que o CO_2 não tem um momento de dipolo elétrico permanente o que se pode concluir sobre a ligação e a disposição dos átomos na molécula?

9. Qual das três moléculas, H_2, D_2 e HD, tem a maior energia de ligação? Qual tem a menor?

10. O que significa dizer que uma molécula se encontra num estado excitado?

11. Explique por que a existência de uma energia vibracional de ponto zero finita está relacionada com o princípio de incerteza.

12. A energia de vibração do estado fundamental do HCl é cerca de dez vezes maior do que a do NaCl. Mostre que isso é plausível considerando os fatores que determinam esta grandeza.

13. Qual o efeito, se é que ele existe, do aumento do momento angular dos estados rotacionais mais elevados, de uma molécula diatômica, sobre a energia vibracional da molécula?

14. Qual o efeito da mudança da separação internuclear devido à vibração (a curva de energia de ligação é assimétrica) sobre os níveis de energia rotacionais de uma molécula diatômica?

15. A assimetria na curva de energia de ligação explica a expansão térmica dos sólidos. Como se pode usar informações dos espectros moleculares para determinar a forma dessa curva?

16. Explique por que a separação entre os níveis vibracionais é ligeiramente menor num estado eletrônico excitado do que no estado eletrônico fundamental (veja figura 12-9). Explique o mesmo efeito para os estados rotacionais.

17. Se as linhas rotacionais do espectro Raman provêm de um momento de dipolo elétrico induzido, como se explica que a regra de seleção seja $\Delta r = \pm 2$ e não $\Delta r = \pm 1$?

18. Como se sabe que é necessário um longo tempo para que as espécies *orto* e *para* de uma molécula se convertam uma na outra, a interação entre os dois spins nucleares numa molécula deve ser muito fraca. Por que você espera que seja assim?

PROBLEMAS

1. De posse dos dados que seguem, determine a energia necessária para dissociar uma molécula de KCl em um átomo de K e outro de Cl. O primeiro potencial de ionização do K é 4,34 eV; a afinidade eletrônica do Cl é 3,82 eV; a distância internuclear de equilíbrio do KCl é 2,79 Å. (Sugestão: Mostre que a energia potencial mútua do K^+ e do Cl^+ é $-(14{,}40/R)$ eV se R for dado em angstroms.)

2. O primeiro potencial de ionização do K é 4,3 eV; o íon Br^- tem energia 3,5 eV menor do que o átomo neutro de bromo. Determine a maior separação de K^+ e Br^- que produz uma molécula ligada de KBr.

3. Para um sistema que executa um movimento harmônico simples em torno de uma posição de equilíbrio estável, a força F é dada por

$$F = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right)_{R_0} (R - R_0)$$

onde V é a energia potencial e $R - R_0$ é o afastamento do equilíbrio. Mostre que a vibração de ponto zero de uma molécula é dada por

$$\frac{1}{2} h\nu_0 = \frac{h}{4\pi\mu^{1/2}} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right)_{R_0}\right]^{1/2}$$

4. A energia potencial V do NaCl pode ser descrita empiricamente por

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + Ae^{-R/\rho}$$

onde R é a distância internuclear. Esta distância no equilíbrio é $R_0 = 2{,}5$ Å e a energia de dissociação é 3,6 eV. (a) Calcule A e ρ/R_0, desprezando vibrações de ponto zero. (b) Desenhe no mesmo gráfico V e cada um dos termos que compõem V. (c) Dê o significado físico de A e ρ.

5. Utilizando o momento de inércia do H_2 dado pela tabela 12-1, determine a temperatura em que a energia cinética de translação média de uma molécula de H_2 é igual à energia entre os estados rotacionais fundamental e primeiro estado excitado. O que você conclui sobre a ocupação dos estados rotacionais excitados do H_2 à temperatura ambiente?

6. Determine δ, a energia de vibração de ponto zero, para a molécula de NaCl, sabendo que sua freqüência vibracional fundamental vale $1{,}14 \times 10^{13}$ vib/s.

7. (a) Mostre que, se E_d for a energia de dissociação de uma molécula, a fração de moléculas que se dissociam à temperatura T é $e^{-E_d/kT}$. (b) Observa-se (a partir de estudos de difração eletrônica) que a separação internuclear aumenta quando T cresce. Explique o efeito deste fato na curva de energia potencial e no resultado da parte (a).

8. A separação entre dois níveis vibracionais do NaCl é de cerca de 4×10^{-2} eV. Utilizando a tabela 12-1 e observando que os níveis rotacionais não são igualmente espaçados, mostre que existem cerca de 40 níveis rotacionais entre um par de níveis vibracionais.

9. Na figura 12-14 aparecem as energias potenciais de duas moléculas diatômicas de mesma massa reduzida. Determine a partir do gráfico qual das duas moléculas tem maior (a) distância internuclear, (b) momento de inércia, (c) separação entre níveis de energia rotacional de mesmo r e v, (d) energia de ligação, (e) energia de ponto zero (Sugestão: Veja o problema 3), (f) separação entre os estados vibracionais mais baixos.

10. (a) Qual a fração de moléclas de HCl que se encontrarão no primeiro estado vibracional excitado, a 1000 K? (Sugestão: Use o fator de Boltzmann.) (b) Determine a razão entre as moléculas de HCl no primeiro estado rotacional excitado e no primeiro estado vibracional excitado a 1000 K. (Sugestão: Lembre-se dos fatores de degenerescência.)

11. (a) Deduza uma expressão que forneça a razão entre a energia de uma transição do estado fundamental ao primeiro estado excitado vibracional e a energia de uma transição do estado fundamental ao primeiro estado rotacional de uma molécula diatômica. (b) Qual o valor desta razão para o NaCl? Para o H_2? (Sugestão: Veja o exemplo 12-3.)

12. (a) Mostre que o deslocamento relativo da freqüência de uma linha espectral numa banda rotacional proveniente de uma mistura de duas moléculas diatômicas isotópicas é dado por $\Delta\nu/\nu = -\Delta\mu/\mu$, onde μ é a massa reduzida da molécula. (b) Qual o valor dessa razão para uma mistura de HCl^{35} e HCl^{37}?

13. A partir do valor de 2940,8 cm^{-1} para o recíproco do comprimento de onda equivalente à vibração fundamental de uma molécula de Cl_2, onde cada um dos dois átomos tem um

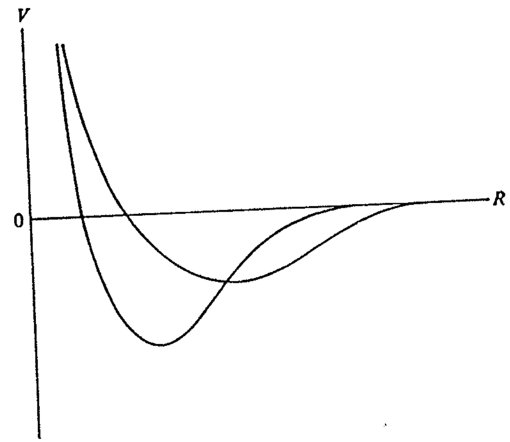


FIGURA 12-14. Curvas de energia potencial consideradas no problema 9.

peso atômico 35, determine o recíproco do comprimento de onda equivalente para uma molécula de Cl_2 onde um dos átomos tem peso atômico 35 e o outro 37. Qual é a separação entre as linhas espectrais, em recíproco do comprimento de onda, devido a esse efeito isotópico?

14. (a) Especifique a resolução, $\Delta\lambda/\lambda$, de um espectrômetro que no limite consegue resolver os espectros rotacionais do $Na^{23}Cl^{35}$ e $Na^{23}Cl^{37}$, supondo que R_0 seja o mesmo para ambas as moléculas. (b) Esse espectrômetro seria capaz de resolver os espectros vibracionais das duas moléculas, supondo que as constantes de força sejam as mesmas?

15. Determine a diferença entre as energias de dissociação do H_2 e do D_2 a partir do valor de 4395,2 cm^{-1} do recíproco do comprimento de onda equivalente à vibração fundamental da molécula de H_2.

16. A energia vibracional de ponto zero para o H_2 é 0,265 eV. Compare os níveis de energia vibracional do H_2, D_2 e HD, numericamente para os estados mais baixos.

17. A partir do fato de que o estado excitado mais baixo do O_2 e N_2 se encontra 3 eV acima do estado fundamental, explique por que o ar é transparente no visível.

18. No espectro Raman vibracional do HF, as linhas Raman adjacentes têm comprimento de onda 2670 Å e 3430 Å. (a) Qual é a freqüência vibracional fundamental da molécula? (b) Qual é a constante de força equivalente do HF?

19. Um laser de rubi (λ = 6943 Å) é usado para excitar o espectro Raman do N_2. (a) Quais são os comprimentos de onda das linhas que resultam das transições permitidas de menor energia no espectro rotacional puro do N_2? (b) Qual é a razão entre as intensidades das linhas da parte (a) à temperatura ambiente? (c) Quais são os comprimentos de onda produzidos pelas transições permitidas do e para o nível vibracional fundamental? (d) Qual é a razão entre as intensidades das linhas da parte (c) à temperatura ambiente? (e) Como mudariam as respostas às perguntas (a) e (c) se o laser for usado para excitar o espectro Raman de moléculas diatômicas com núcleos diferentes mas tendo o mesmo momento de inércia e constante de força que o N_2?

20. O diagrama de níveis de energia para os níveis rotacionais nos dois estados vibracionais mais baixos do estado eletrônico fundamental de uma molécula diatômica aparece na figura 12-15. Determine as energias das transições que dão origem a linhas espectrais permitidas nos espectros infravermelhos *e* Raman, (a) para moléculas contendo dois núcleos idênticos com $i = 0$, (b) para moléculas com dois núcleos idênticos de $i = 1/2$ e (c) para moléculas contendo dois núcleos diferentes.

21. Determine as intensidades relativas, à temperatura ambiente, das linhas encontradas nas partes (a) e (b) do problema 20.

22. A partir da figura 12-15, (a) calcule o momento de inércia da molécula em cada nível vibracional e (b) calcule a energia de ponto zero.

23. (a) Quantos graus de liberdade de rotação você espera numa molécula poliatômica?

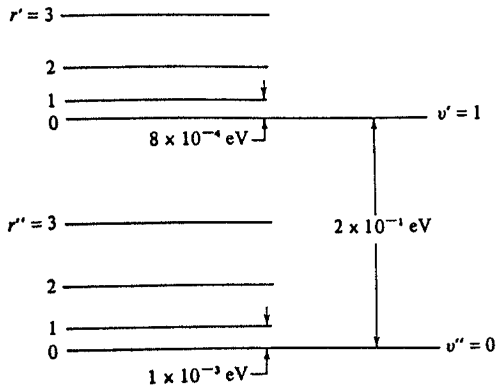


FIGURA 12-15. Níveis de energia considerados nos problemas 20, 21 e 22.

E graus de liberdade de translação? Se a molécula tiver N átomos ($N > 2$) deverá haver $3N - 6$ graus de liberdade de vibração, isto é, modos independentes de vibração. Explique. (b) Quantos graus de liberdade de vibração existem numa molécula de H_2O? Numa molécula de CH_4?

24. Considere as intensidades relativas dos espectros de H_2 e D_2 para determinar qual espectro rotacional Raman terá linhas que se alternam em intensidade com uma intensidade relativa de 1/2.

25. Medidas do espectro de bandas de moléculas diatômicas contendo Cl^{35} dão uma razão de intensidades relativas de 3/5. Qual é o spin do núcleo Cl^{35}?

13

Sólidos - Condutores e Semicondutores

13

Sólidos - Condutores e Semicondutores

13-1 INTRODUÇÃO

A física do estado sólido é uma vasta área da física quântica onde se trata da compreensão das propriedades mecânicas, térmicas, magnéticas e óticas da matéria sólida. Alguns de seus aspectos já foram discutidos em capítulos anteriores, como por exemplo as contribuições da rede e dos elétrons ao calor específico dos sólidos, radiação do corpo negro, emissão termiônica e potenciais de contato. Nos interessaremos aqui na origem das forças que mantêm os átomos juntos num sólido e nos níveis de energia permitidos dos elétrons num sólido. Isto nos levará à teoria de bandas dos sólidos. Esta teoria será então aplicada a fenômenos de grande interesse prático e teórico, incluindo semicondutores e dispositivos semicondutores. Muitas propriedades elétricas, térmicas e óticas dos sólidos serão então mais facilmente entendidas. No próximo capítulo estenderemos essa teoria ao fenômeno da supercondutividade, bem como consideraremos propriedades magnéticas dos sólidos.

13-2 TIPOS DE SÓLIDOS

No estado gasoso, a distância média entre moléculas é grande em comparação com o tamanho das moléculas de modo que estas podem ser consideradas como isoladas umas das outras. Muitas substâncias, contudo, a temperaturas e pressões ordinárias, se encontram no estado sólido. Nesse estado as moléculas (ou átomos) não podem mais ser consideradas como isoladas. A separação entre elas é comparável ao tamanho molecular e a intensidade das forças que as mantêm juntas é da mesma ordem de grandeza das forças que ligam os átomos numa molécula. As propriedades de uma molécula serão, portanto, alteradas pela presença de outras moléculas vizinhas. Uma característica dos sólidos cristalinos é o arranjo regular dos átomos numa configuração recorrente ou periódica denominada *rede cristalina*. O sólido pode ser considerado como uma grande molécula, as fôrças entre os átomos sendo devidas a interações entre os elétrons atômicos e a estrutura do sólido sendo ditada pelo arranjo de núcleos e elétrons que produz um sistema quanticamente estável. Embora o número de átomos envolvidos seja muito grande, eles se dispõem segundo uma configuração regular. Em sólidos não cristalinos, como o concreto ou um plástico, a configuração regular perfeita não prevalece para distâncias grandes mas existe uma configuração ordenada na vizinhança de qualquer átomo. Neste livro, discu-

tiremos somente sólidos cristalinos. Estes sólidos se classificam segundo o tipo predominante de ligação, sendo os tipos principais o *molecular*, o *iônico*, o *covalente* e o *metálico*.

Os sólidos moleculares são constituídos por moléculas tão estáveis que mantêm praticamente suas individualidades quando próximas umas das outras. Os elétrons na molécula se encontram todos emparelhados de modo que os átomos das diferentes moléculas não podem formar ligações covalentes uns com os outros. A força de ligação é a fraca atração de van der Waals, presente entre tais moléculas na fase gasosa. O mecanismo físico envolvido na atração de van der Waals é uma atração entre dipolos elétricos. Devido ao conportamento flutuante dos elétrons na molécula, previsto pela mecânica quântica, todas as moléculas têm um momento de dipolo elétrico flutuante, mesmo quando para muitos deles as considerações de simetria imponham que eles flutuem em torno de um valor médio nulo. Quando uma molécula tiver um certo momento de dipolo elétrico instantâneo devido às flutuações, o campo elétrico externo produzido induzirá um momento de dipolo na distribuição de carga de uma molécula vizinha. Ao fazer um desenho simples das cargas e campos em diferentes casos, o leitor se convencerá imediatamente que a força exercida entre os dipolos elétricos indutor e induzido é sempre atrativa. A energia de interação é proporcional ao valor quadrático médio do momento de dipolo elétrico indutor. A atração resultante é fraca, as energias de ligação sendo da ordem de 10^{-2} eV e a força variando com o inverso da sétima potência da separação intermolecular. No sólido, moléculas sucessivas têm momentos de dipolo elétrico que se alternam em orientação de maneira a produzir atrações sucessivas. Muitos compostos orgânicos, gases inertes e gases comuns como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio formam sólidos moleculares quando no estado sólido. Como a ligação é fraca, a sòlidificação só ocorre a temperaturas muito baixas, quando o efeito desagregador da agitação térmica é muito pequeno. (O ponto de fusão do hidrogênio sólido é 14 K, por exemplo.) A ligação fraca faz com que os sólidos moleculares sejam facilmente deformáveis e compressíveis e a ausência de elétrons livres transforma-os em condutores pobres de calor ou eletricidade.

Os sólidos iônicos, como o cloreto de sódio, consistem de uma formação regular, tridimensional, de íons alternadamente positivos e negativos, tendo uma energia mais baixa do que os íons separados. A estrutura é estável porque a energia de ligação devido à atração eletrostática resultante é superior à energia gasta para transferir os elétrons que criarão os íons isolados a partir dos átomos neutros, exatamente como no caso da ligação iônica em moléculas. A ligação iônica em sólidos não é direcional porque os íons de camadas fechadas envolvidos têm simetria esférica. Os íons se dispõem então como um empilhamento de esferas. A geometria exata do cristal dependerá do tipo de arranjo espacial que minimiza a energia, e isto por sua vez depende principalmente do tamanho relativo dos íons envolvidos. Como não existem elétrons livres para transportar energia ou carga de um lado para outro no sólido, tais sólidos são condutores pobres de calor e eletricidade. Devido às fortes forças eletrostáticas entre os íons, os sólidos iônicos são normalmente duros e têm pontos de fusão elevados. Vibrações da rede podem ser excitadas por energias correspondentes à radiação no infravermelho, de modo que os sólidos iônicos apresentam propriedades intensas de absorção ótica nessa região do espectro eletromagnético. Por outro lado, absorção ótica devido a excitações eletrônicas exige energias do ultravioleta, fazendo com que os cristais iônicos sejam transparentes no visível.

Os sólidos covalentes contêm átomos ligados por elétrons de valência compartilhados, como no caso das ligações covalentes em moléculas. As ligações são direcionais e determinam o arranjo geométrico dos átomos na estrutura cristalina. A rigidez de sua estrutura eletrônica faz dos sólidos covalentes materiais duros e difíceis de deformar, explicando também seus elevados pontos de fusão. Como não existem elétrons livres, os sólidos covalentes não são também bons condutores de calor e eletricidade. Algumas vezes, como no caso do silício e germânio, eles são semicondutores. À temperatura ambiente, alguns sólidos covalentes, como o diamante, são transparentes; a energia necessária para excitar seus estados eletrônicos é superior à dos fótons da região visível do espectro eletromagnético, de modo que tais fótons não são absorvidos.

Os sólidos metálicos exibem uma ligação que pode ser vista como um caso limite da ligação covalente onde os elétrons participam de todos os íons do cristal. Quando um cristal é formado por átomos contendo alguns elétrons fracamente ligados nas subcamadas mais externas, esses elétrons podem ser liberados dos átomos individuais pela energia disponível com a ligação. Esses elétrons movem-se no potencial combinado de todos os íons positivos e são compartilhados por todos os átomos do cristal. Fala-se de um gás de elétrons no qual os íons positivos imersos e que exerce forças atrativas sobre cada íon, superando as forças repulsivas exercidas pelos outros íons, daí a ligação. Os átomos têm lacunas em sua camada mais externa e não há elétrons de valência suficientes por átomo para formar ligações covalentes. Os elétrons são compartilhados por todos os átomos, estão livres e podem movimentar-se através do cristal, de átomo em átomo, havendo muitos estados eletrônicos desocupados. Nesse sentido eles se comportam como um gás, "um gás de elétrons". Um sólido metálico é uma rede regular de íons positivos esfericamente simétricos, dispostos como esferas compactas, através das quais os elétrons movem-se. Os sólidos metálicos são obviamente excelentes condutores de eletricidade, ou calor, os elétrons absorvendo facilmente energia da radiação incidente, ou das vibrações da rede, e movendo-se sobre a influência de um campo elétrico aplicado, ou de um gradiente térmico. Como a radiação da região visível do espectro eletromagnético é facilmente absorvida, tais sólidos são opacos. Todos os elementos alcalinos formam sólidos metálicos.

O tipo de ligação apresentado por um sólido particular é determinado experimentalmente por estudos de difração de raio X, propriedades dielétricas, emissões óticas e outros. Há sólidos cuja ligação deve ser interpretada como uma mistura dos tipos principais que descrevemos acima. Acresce que nem todos os sólidos têm a estrutura ideal implícita na discussão acima. De fato, o que se denomina imperfeições da rede, ou desvios da estrutura cristalina ideal, dão origem a muitas propriedades dos sólidos com conseqüências práticas.

13-3 TEORIA DE BANDAS DOS SÓLIDOS

Para compreendermos o efeito de se colocar um grande número de átomos próximos num sólido, devemos considerar primeiro dois átomos somente que estão inicialmente distantes. Todos os níveis de energia desse sistema de dois átomos têm uma dupla degenerescência de troca. Isto é, para o sistema total, a parte espacial da autofunção dos elétrons pode conter uma combinação das autofunções espaciais individuais dos átomos que seja simétrica numa troca de pares de coordenadas eletrônicas ou que seja anti-simétrica numa troca desse tipo. (A autofunção total do sistema de elétrons é, obviamente, anti-simétrica, posto que a autofunção espacial simétrica estará associada com uma autofunção de spin anti-simétrica e vice-versa.) Quando os átomos estão bem afastados, os dois tipos distintos de autofunções têm a mesma energia e, portanto, cada um dos níveis de energia tem uma dupla degenerescência de troca. Mas quando os átomos são aproximados, a degenerescência de troca é removida. Como a densidade de carga eletrônica na importante região entre os átomos depende da autofunção espacial ser simétrica ou anti-simétrica, quando os átomos estão suficientemente próximos, de modo que as autofunções dos átomos individuais se superpõem, a energia do sistema dependerá da simetria da autofunção espacial. Conseqüentemente, um dado nível de energia do sistema é desdobrado em dois níveis de energia distintos quando começa a haver a superposição e a separação entre os níveis aumenta à medida que diminui a distância entre os átomos. Um exemplo famoso desse fenômeno encontra-se no nível

de energia do estado fundamental do sistema composto por dois átomos de hidrogênio, como vimos na seção 12-3. A figura 12-4 mostra esse desdobramento somente para o estado fundamental, mas cada um dos níveis de energia mais elevado do sistema se subdivide da mesma forma, e pela mesma razão, quando os átomos são aproximados.

Se tivéssemos começado com três átomos isolados, teríamos tido uma tripla degenerescência de troca dos níveis de energia. Quando os átomos são colocados juntos numa rede linear uniforme, cada um dos níveis se desdobra em três níveis distintos. A figura 13-1 ilustra isto esquematicamente para um nível de energia típico de um sistema de seis átomos. O desdobramento começa quando a separação entre os centros dos átomos, R, torna-se suficientemente pequena para que os átomos comecem a se superpor. À medida que R decresce há uma diminuição na energia dos níveis para os quais a simetria da autofunção espacial leva a uma distribuição de carga eletrônica favorável (isto é, que situa a carga eletrônica onde os íons exercem a ligação mais intensa), e um aumento na energia dos níveis associados com autofunções espaciais cuja simetria leva a uma distribuição de carga desfavorável. Quanto mais favorável, ou desfavorável, for a distribuição de carga, maior será a diminuição, ou aumento, da energia. Os níveis são assim espalhados, pela exigência de indistinguibilidade

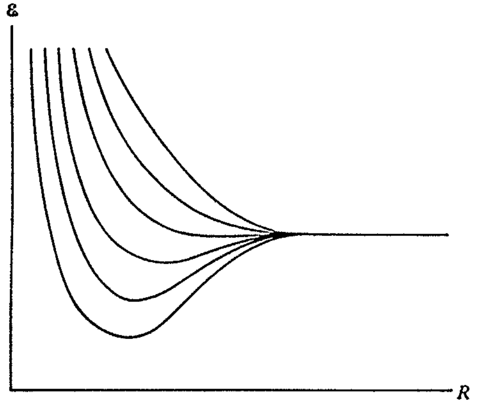


FIGURA 13-1. Desenho esquemático do desdobramento de um nível de energia num sistema de seis átomos, em função da separação R entre átomos adjacentes.

imposta pela mecânica quântica, em torno de uma energia média igual à energia que teria o sistema a um dado R se não houvesse tal exigência. Observe que essa energia média começa a crescer rapidamente quando R se torna muito pequeno. Isto se deve à repulsão coulombiana que os íons exercem entre si.

Quando consideramos um sistema de N átomos de uma dada espécie, cada nível de um desses átomos dá origem a um nível do sistema N vezes degenerado, quando os átomos estão bem separados. Quando a separação diminui, cada um desses níveis se desdobra num conjunto de N níveis. A diferença de energia entre os níveis mais baixo e mais alto de um conjunto particular depende da distância de separação R, já que R especifica a intensidade da superposição que provoca o desdobramento. Mas essa diferença não depende significativamente do número de átomos do sistema, se for mantida a mesma separação R. Assim, quanto maior for o número de átomos acrescentado ao sistema, maior será o número de subníveis contido no mesmo conjunto desdobrado, cobrindo aproximadamente o mesmo intervalo de energia, a um dado valor de R. Para valores de R encontrados num sólido, alguns angstroms,

o alargamento em energia é da ordem de alguns elétrons-volt (veja figura 12-4). Se considerarmos agora que um sólido contém algo como 10^{23} átomos/mol, veremos que os níveis de cada conjunto num sólido estão de tal forma próximos que na verdade constituem praticamente uma *banda* contínua de energia.

O processo descrito acima aparece representado na figura 13-2. Vemos na figura que os níveis de energia mais baixos são menos atingidos pelo desdobramento. A razão disso é que os elétrons dos níveis mais baixos são elétrons das camadas mais internas dos átomos, pouco influenciados pela presença dos átomos vizinhos. Tais elétrons se localizam nos átomos individuais, mesmo quando R é pequeno, visto que para eles as barreiras de potencial entre os átomos é relativamente elevada e larga. Os elétrons de valência, por outro lado, são totalmente delocalizados para valores pequenos de R, e fazem parte de todo o sistema. A superposição de suas funções de onda provoca um alargamento de seus níveis de energia. É interessante notar que o nível $1s$ de um átomo individual dá origem a uma banda de N níveis, como no caso do nível $2s$, cada um deles podendo acomodar dois elétrons de spin oposto. Mas o nível $2p$ é triplamente degenerado através do número quântico espacial m_l do átomo isolado, m_l podendo assumir qualquer um dos três valores -1, 0 e $+1$. Assim o nível $2p$ no átomo dá origem a $3N$ níveis no sólido. Como discutiremos breve, isso pode ser traduzido pela formação de três bandas de N níveis, cujo intervalo de energia pode ou não coincidir.

Na figura 13-3 mostramos a formação das bandas a partir dos níveis mais altos do sódio,

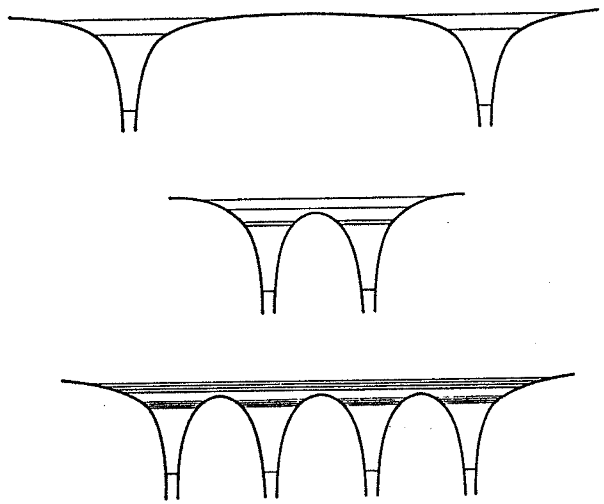


FIGURA 13-2. *Em cima*: Esquema de níveis de energia para dois átomos isolados. *No meio*: Esquema de níveis de energia para os mesmos dois átomos numa molécula diatômica. *Embaixo*: Esquema de níveis de energia para quatro átomos do mesmo tipo num cristal rudimentar unidimensional. Observe que o nível mais baixo não é desdobrado apreciavelmente porque as autofunções atômicas para esse nível não se superpõem de forma significativa.

cuja configuração atômica do estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Nessa figura aparecem alguns aspectos gerais de *bandas permitidas* (bandas contínuas de níveis de energia para os

elétrons) e *bandas proibidas* (regiões onde não há níveis de energia eletrônicos)*. Bandas permitidas correspondentes a subcamadas internas, como a $2p$ do sódio, são muito estreitas a menos que o espaçamento interatômico torne-se menor do que o valor encontrado no cristal. Quando se passa para as subcamadas externas ocupadas e para as subcamadas não ocupadas do átomo no seu estado fundamental, contudo, as bandas tornam-se progressivamente mais largas para uma dada separação interatômica. A origem disto é, novamente, o fato de que maior a energia dos elétrons maior a região ocupada por seu movimento e portanto maior a interação com os íons vizinhos. Quando a energia aumenta, portanto, as bandas permitidas sucessivas são cada vez mais largas e se superpõem umas às outras em energia.

A verificação experimental direta das bandas de energia provêm da absorção dos espectros de raio X nos sólidos. Por exemplo, a transição $3s \rightarrow 2p$ no sódio dá as linhas de raio X da série L. Uma linha espectral extremamente fina é observada para o sódio gasoso, onde os níveis $3s$ e $2p$ são estreitos. As mesmas linhas de raio X obtidas a partir de sódio sólido são largas porque, embora o nível inferior $2p$ permaneça estreito, o nível $3s$ transformou-se numa banda de energia. A forma das linhas de raio X observadas nos sólidos corrobora a descrição da estrutura energética de bandas.

Consideremos agora a população dos níveis de energia. As bandas provenientes dos níveis dos elétrons de subcamadas fechadas de um átomo isolado têm todos os seus níveis ocupados. As bandas provenientes dos elétrons de valência podem estar ou não totalmente ocupadas. Se um campo elétrico for aplicado no sólido, os elétrons vão adquirir uma energia extra somente se existir em níveis disponíveis não ocupados dentro do intervalo de energia que a intensidade do campo elétrico aplicado permitirá aos elétrons adquirir. Se não existir níveis vazios vizinhos, o elétron não poderá ganhar energia nenhuma e o sólido se comportará como um *isolante*. O que vai determinar se as bandas contendo elétrons de valência serão cheias ou vazias, é a valência dos átomos que constituem o sólido e a geometria da rede cristalina na qual este se solidifica. Uma banda *isolada* estará cheia se a célula unitária da rede cristalina contiver dois elétrons de valência, um para cada um dos dois valores possíveis do número quântico de spin m_s.

A geometria da estrutura cristalina é um assunto complexo, muito importante em qualquer estudo detalhado de física do estado sólido. Evitaremos esse assunto nesse livro nos restringindo a redes cristalinas particularmente simples (normalmente unidimensionais). Definiremos no entanto *uma célula unitária* como o menor arranjo de átomos que por repetição periódica ao longo dos eixos de coordenadas pode descrever totalmente o arranjo geométrico dos átomos na totalidade do cristal. Diremos também que numa rede cristalina a degenerescência dos níveis atômicos dos elétrons de valência com relação ao número quântico m_l será parcial ou totalmente removida porque os elétrons não estão mais no potencial esfericamente simétrico de um átomo no espaço livre, mas num potencial cuja simetria, mais complicada, depende da geometria do cristal. Por isto, o nível três vezes degenerado de uma subcamada p de um átomo isolado dá origem a três bandas de N níveis, cada um sendo capaz de conter dois elétrons de spin oposto, num cristal contendo N átomos desse tipo. Essas bandas poderão se encontrar completamente separadas, parcialmente superpostas ou totalmente superpostas em energia, dependendo da simetria do cristal. O termo banda *isolada* usado anteriormente para expressar a condição de uma banda cheia, se refere a um caso onde essas bandas não se superpõem umas às outras ou para bandas de outras subcamadas. Se existem dois

* As bandas proibidas ou regiões proibidas são também conhecidas pela expressão inglesa *gap* ou *gap* de energia. (N. do T.)

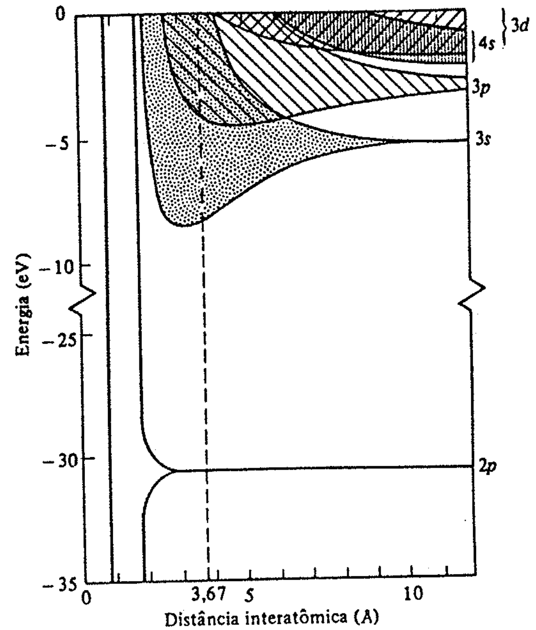


FIGURA 13-3. Mostrando a formação das bandas de energia a partir dos níveis de energia do átomo de sódio isolado à medida que a separação interatômica diminui. A linha tracejada indica a separação interatômica observada no sódio sólido. As várias bandas superpostas que constituem cada banda p ou d não estão indicadas.

elétrons de valência por célula unitária, cada um dos N níveis da banda de menor energia terá a sua população completa de dois elétrons. Observe que a grandeza que determina a ocupação é o número de elétrons de valência por célula unitária e não por átomo. Numa rede uniforme unidimensional de átomos idênticos, como a que consideramos no argumento a partir do qual concluímos que uma banda contém N níveis, se o cristal contiver N átomos, uma célula unitária contêm um átomo e não há distinção a ser feita. Quando este argumento é estendido a cristais tridimensionais contendo átomos de tipos diferentes, observa-se que a conclusão permanece a mesma, desde que N seja o número de células unitárias do cristal. Assim, se houver dois elétrons de valência por célula unitária haverá dois em cada nível da banda e esta será totalmente ocupada.

A dificuldade de prever se um sólido será ou não um isolante vem da importância da questão de superposição de bandas e isto depende dos detalhes da geometria da estrutura do cristal (e da geometria das autofunções atômicas). Se o que poderia ser uma banda totalmente cheia se superpõe ao que poderia ser, a partir de considerações de valência uma banda totalmente vazia, haverá então duas bandas parcialmente cheias. A conseqüência disso é que um sólido que deveria ser um isolante será na verdade um condutor. É possível, pelo menos, dizer que *um sólido não será um isolante a menos que uma de suas células unitárias tenha um número par de elétrons de valência*, porque um número ímpar de elétrons de valência nunca poderá preencher uma banda. A maioria dos sólidos covalentes como diamante, ou cristais iônicos como cloreto de sódio, são isolantes. Todos eles têm um número par de elétrons de valência por célula unitária. No caso do diamante, cada átomo de carbono tem quatro elétrons

de valência, e há dois átomos em cada célula unitária. Os oito elétrons de valência por célula unitária ocupam totalmente os $4N$ níveis de quatro bandas, uma proveniente da subcamada $2s$ do átomo e as três outras provenientes das três subcamadas $2p$. Essas bandas se superpõem entre si, mas estão bem separadas das bandas mais energéticas vazias. O cloreto de sódio contém um íon de sódio e um íon de cloro por célula unitária e a banda de valência consiste de um conjunto de bandas totalmente cheias que se superpõem umas às outras mas que não se superpõem com bandas vazias. Átomos alcalinos terrosos, como berílio, são divalentes e formam cristais com um número par de elétrons de valência por célula unitária, mas são metais, e não isolantes, porque a superposição de bandas torna níveis vazios, de energia ligeiramente superiores, disponíveis para os elétrons.

Em sólidos formados a partir de átomos alcalinos monovalentes, como o sódio, a banda contendo os elétrons de valência não pode ser totalmente ocupada e conseqüentemente o sólido se comporta como um *condutor*. Somente metade dos níveis da banda isolada $3s$ do sódio é ocupada porque o átomo de sódio tem somente um único elétron no nível $3s$, enquanto que o princípio de exclusão permite que tal nível seja ocupado por dois elétrons. Os elétrons nesse tipo de sólido podem facilmente adquirir uma pequena quantidade de energia adicional. Em conseqüência, um campo elétrico aplicado será eficaz para ceder energia aos elétrons e o sólido será um condutor. Como mencionamos no parágrafo anterior, encontram-se também condutores em casos em que as bandas que contêm elétrons de valência se superpõem.

É interessante situar a distinção entre condutores e isolantes em termos de momento em vez de energia. Na ausência de um campo elétrico aplicado haverá tantos elétrons, num sólido, com vetores momento apontados numa dada direção quantos apontados na direção oposta, pois não existe nenhuma corrente resultante. Quando se aplica um campo elétrico, este equilíbrio poderá ser rompido, provocando uma corrente, se alguns dos elétrons puderem ocupar estados quânticos com vetores momento diferentes. Isto é nitidamente possível para elétrons numa banda parcialmente cheia, mas não pode ocorrer com elétrons de uma banda totalmente cheia.

A temperaturas acima do zero absoluto, é obviamente possível para alguns elétrons ganhar energia térmica suficiente para saltar sobre o intervalo de energia de uma banda proibida até uma banda permitida de maior energia, criando buracos na banda inferior e tornando disponível uma nova banda permitida. Designamos a banda quase cheia de *banda de valência* e a banda quase vazia de *banda de condução*. A probabilidade de isto ocorrer aumenta com a temperatura e depende fortemente da largura da banda proibida. As substâncias nas quais a largura da banda proibida é pequena são chamadas de *semicondutores*. Um exemplo é o silício, um sólido covalente, com uma estrutura do tipo do diamante, mas com uma banda proibida de somente 1 eV de largura. Trata-se de um condutor razoável à temperatura ambiente embora seja um isolante a baixas temperaturas. Por outro lado, o intervalo de energia entre as bandas permitidas, cheia e vazia, no diamante, é de cerca de 7 eV. O diamante, portanto, será um isolante mesmo a temperaturas relativamente altas.

13-4 CONDUÇÃO ELÉTRICA EM METAIS

Alguns resultados úteis a propósito dos elétrons de condução em metais podem ser obtidos a partir de idéias clássicas. Na ausência de um campo elétrico aplicado, esses elétrons se movem em direções ditadas pelo acaso. A razão disso é que os elétrons freqüentemente colidem com imperfeições da rede cristalina do metal, produzidas pela agitação térmica dos íons em torno de suas posições de equilíbrio na rede ou com íons de impurezas da rede. Ao colidir com essas imperfeições, os elétrons mudam de direção e velocidade, o que torna seu movimento aleatório. Como no caso de colisões moleculares num gás clássico, podemos descrever a freqüência das colisões elétron-imperfeições da rede através de *um livre caminho médio* λ, onde λ é a distância média percorrida por um elétron entre colisões. Quando um campo elétrico é aplicado ao metal, os elétrons modificam seus movimentos aleatórios, de modo que, em média, eles se deslocam lentamente na direção oposta à do campo, pois suas cargas são negativas, com uma velocidade dita de arrastamento v_d. Esta velocidade é muito menor do que a velocidade instantânea real $\bar{v}$ do movimento aleatório. No cobre, v_d é da ordem de 10^{-2} cm/s, enquanto que $\bar{v}$ é de cerca de 10^7 cm/s.

A velocidade de arrastamento pode ser calculada em termos do campo elétrico aplicado E, de $\bar{v}$ e de λ. Quando se aplica um campo sobre um elétron num metal ele sofrerá uma força de intensidade eE, que produzirá uma aceleração de módulo a, dada por $a = eE/m$. Consideremos agora um elétron que acabou de colidir com uma imperfeição da rede. Em geral, a colisão destruirá momentaneamente a tendência ao deslocamento na direção antiparalela ao campo e o elétron se movimentará de forma puramente aleatória, após a colisão. Pouco antes de sua próxima colisão, o elétron terá variado sua velocidade, em média, de $a\lambda/\bar{v}$ onde $\lambda/\bar{v}$ é o tempo médio entre as colisões. Definimos a velocidade de arrastamento como

$$v_d = \frac{a\lambda}{\bar{v}} = \frac{eE\lambda}{m\bar{v}}$$

Se n for o número de elétrons de condução por unidade de volume e j for a densidade de corrente, teremos $v_d = j/ne = eE\lambda/m\bar{v}$. Combinando isso com a definição de *resistividade* $\rho = E/j$, teremos

$$\rho = \frac{m\bar{v}}{ne^2\lambda} \tag{13-1a}$$

A equação (13-1a) pode ser considerada como uma afirmação de que os metais obedecem a lei de Ohm, pois as grandezas $\bar{v}$ e λ que determinam a resistividade ρ não dependem do campo elétrico aplicado, critério necessário para que a lei seja válida.

Freqüentemente operamos com a *condutividade*

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\lambda}{m\bar{v}} \tag{13-1b}$$

Isto pode ser colocado sob uma forma mais útil definindo uma grandeza mensurável, *a mobilidade* μ, dada pela razão entre a velocidade de arrastamento e o campo elétrico aplicado, isto é,

$$\mu = \frac{v_d}{E} = \frac{e\lambda}{m\bar{v}} \tag{13-1c}$$

Então, como $\sigma = ne^2\lambda/m\bar{v}$, teremos $\mu = \sigma/ne$ ou ainda

$$\sigma = ne\mu \tag{13-2}$$

Se tivermos condução através de portadores positivos além dos portadores negativos, a condutividade será dada por

$$\sigma = nq_n\mu_n + pq_p\mu_p$$

onde μ_n e μ_p são as mobilidades dos portadores negativos e positivos, q_n e q_p são suas cargas e n e p o número de tais portadores por unidade de volume. Se a condução for por portadores de carga negativa a carga q do portador será negativa, enquanto que q será positivo se a condução for efetuada por portadores positivos. Como o sinal de μ também depende do sinal de q, ambos os termos na expressão de σ são positivos.

O sinal do portador de carga da corrente elétrica num metal pode ser determinado a partir de medidas do *efeito Hall*. Isto é, quando uma lâmina condutora plana, atravessada por uma corrente elétrica, é colocada perpendicularmente a um campo magnético, aparece um campo elétrico cuja direção é perpendicular tanto ao campo magnético quanto à direção do fluxo de corrente. Pela medida da diferença de potencial entre duas superfícies opostas do condutor é possível deduzir o sinal e o valor da grandeza $1/nq$, denominada *coeficiente de Hall*. Aqui, n é o número de portadores de carga por unidade de volume e q é a carga do portador. O campo elétrico surge devido à acumulação de portadores de carga em uma das superfícies provocada pela força $\mathbf{v}_d \times \mathbf{B}$ exercida sobre eles ao se moverem com velocidade $\mathbf{v}_d$ através do campo magnético $\mathbf{B}$.

Em alguns metais, como zinco e berílio por exemplo, o efeito Hall indica a presença efetiva de portadores de carga positiva. Isso é interpretado como sendo conseqüência de transições de elétrons da banda de valência cheia para a banda de condução, deixando *buracos* (níveis de energia vazios) na banda de valência. Tais buracos correspondem à ausência de um elétron e comportam-se como cargas positivas. Quando esses níveis vazios são preenchidos por elétrons, que se movem sob a ação de um campo elétrico, os buracos movem-se em direção oposta aos elétrons, exatamente como se fossem portadores de carga positiva movendo-se na direção do campo. No caso de metais com uma configuração atômica s^2, como zinco e berílio, a mobilidade dos buracos da banda s é muito maior do que a dos elétrons da banda p. Como o sinal do coeficiente de Hall depende do tipo portador que tem a maior mobilidade, o coeficiente de Hall é positivo para tais metais.

Na tabela 13-1, aparecem os coeficientes de Hall de alguns metais e também o número de elétrons livres por átomo. O último é calculado a partir do valor do coeficiente de Hall, $1/nq$, e da densidade do metal. Para os metais alcalinos e outros monovalentes, medidas de efeito Hall concordam com um elétron de condução por átomo. É claro que o modelo de elétron livre sobre o qual se baseia a análise simples do efeito Hall não pode ser válido para todos os metais.

TABELA 13-1. Coeficientes Hall Medidos e Número de Elétrons Livres por Átomos Calculados a Partir Deles

Metal	$1/nq$ $(10^{-10}\,m^3/C)$	No./átomo	Metal	$1/nq$ $(10^{-10}\,m^3/C)$	No./átomo
Na	−2,5	0,99	Be	+2,4	−2,2
K	−4,2	1,1	Zn	+0,33	−2,9
Cu	−0,55	1,3	Cd	+0,60	−2,5
Ag	−0,84	1,3	As	+40	−0,04
Al	−0,30	3,5	Sb	−20	0,09
Li	−1,70	1,0	Bi	−5000	0,0005

13-5 O MODELO QUÂNTICO DE ELÉTRONS LIVRES

Vamos recordar a aplicação feita na seção 11-11 da teoria quântica e da distribuição de

Fermi aos elétrons de condução num metal. Vimos então que o potencial no qual o elétron se move pode ser aproximado por um poço de potencial retangular. Esse potencial constante aplaina as variações periódicas reais devidas aos íons e inclui o efeito médio de todos os elétrons restantes. É equivalente a tratar os elétrons como um gás ideal de férmions no interior de um sólido. Essa aproximação, que simplifica enormemente os cálculos de mecânica quântica, se revela surpreendentemente boa na determinação de muitas propriedades observadas nos sólidos, como vimos na seção 11-12, onde foi usada na descrição de fenômenos tais como potenciais de contato e calor específico eletrônico. Para a discussão presente, usaremos o resultado, (11-56), encontrado para a distribuição em energia dos elétrons de condução num metal, ou seja,

$$n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E} = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}\,\frac{\mathcal{E}^{1/2}\,d\mathcal{E}}{e^{(\mathcal{E}-\mathcal{E}_F)/kT}+1} \qquad (13\text{-}3)$$

onde $n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$ é o número de elétrons com energia entre $\mathcal{E}$ e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ num metal à temperatura T. A justificativa é que a distribuição dos estados de energia numa banda é aproximadamente a mesma do que a de elétrons livres, se a energia de Fermi $\mathcal{E}_F$ não for próxima da extremidade superior da banda. Essa condição se aplica aos metais alcalinos, por exemplo, e explica o sucesso do modelo de elétrons livres na descrição de suas propriedades elétricas.

Na parte esquerda da figura 13-4 aparece a previsão de (13-3) da distribuição em energia dos elétrons numa banda parcialmente cheia, na temperatura de zero absoluto, com a energia sendo medida a partir da menor energia da banda. A maior energia permitida na banda é $\mathcal{E}_{max}$ e $\mathcal{E}_F < \mathcal{E}_{max}$, como está indicado na figura. A temperaturas maiores do que zero, os elétrons superiores são excitados e ocupam estados superiores vizinhos disponíveis e a função distribuição toma a forma descrita à direita da figura 13-4. O número de estados quânticos num intervalo de energia entre $\mathcal{E}$ e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ é o fator $N(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ de (13-3), isto é

$$N(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}\,\mathcal{E}^{1/2}\,d\mathcal{E} \qquad (13\text{-}4)$$

$N(\mathcal{E})$, representado na figura 13-4 por uma curva tracejada, é chamado ***densidade de estados*** por unidade de volume. A linha ponto-traço fornece a curva de $n(\mathcal{E})$, a distribuição de Fermi para o número de elétrons por estado. A linha cheia dá o produto $n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})$, a distribuição de energia dos elétrons, ou número de elétrons por unidade de intervalo de energia.

EXEMPLO 13-1

A energia de Fermi, $\mathcal{E}_F$, do lítio é 4,72 eV a $T = 0$. Calcule o número de elétrons de condução por unidade de volume no lítio.

De (11-57) teremos

$$\mathcal{E}_F = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3\mathcal{N}}{\pi V}\right)^{2/3} \qquad \text{para } kT \ll \mathcal{E}_F \qquad (13\text{-}5)$$

de modo que o número de elétrons livres por unidade de volume será

$$n = \frac{\mathcal{N}}{V} = \left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} \mathcal{E}_F^{3/2}\,\frac{\pi}{3}$$

onde m é a massa do elétron. Então, com $\mathcal{E}_F = 4{,}72$ eV, teremos ...

$$n = \frac{\mathcal{N}}{V} = \left[\frac{8 \times 9{,}11 \times 10^{-31}\ \text{kg}}{(6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J·s})^2}\right]^{3/2} \frac{(4{,}72 \times 1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{J})^{3/2}}{3}\pi$$

$$= 4{,}64 \times 10^{28}/\text{m}^3 = 4{,}64 \times 10^{22}/\text{cm}^3$$

como o número de elétrons de condução por unidade de volume no lítio.

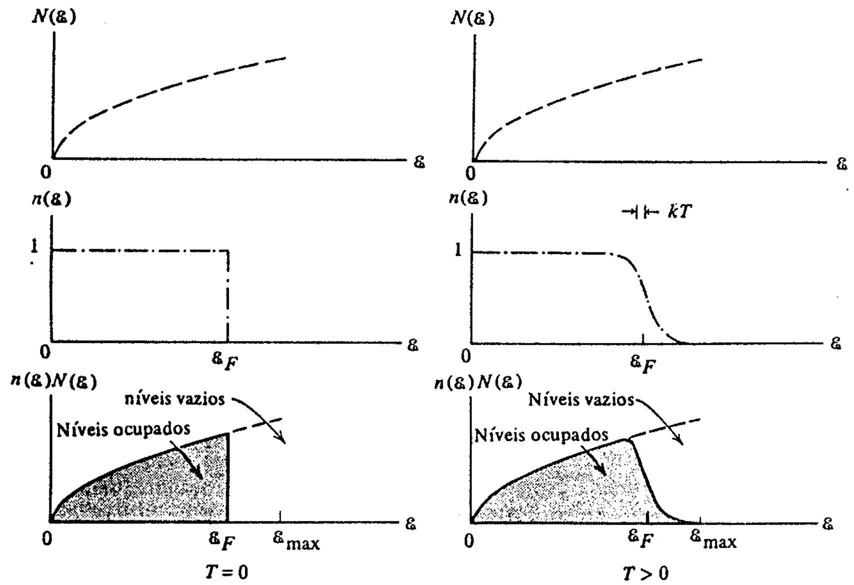


FIGURA 13-4. *Esquerda*: A distribuição da energia dos elétrons de condução numa banda não totalmente cheia de largura $\mathcal{E}_{max}$ num sólido a $T = 0$, segundo o modelo de elétrons livres. *Direita*: O mesmo, mas à temperatura mais alta.

Isto corresponde exatamente a um elétron livre por átomo de lítio, porque o número de átomos de lítio por unidade de volume no lítio sólido de densidade 0,534 g/cm³ é

$$0{,}534\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times \frac{1\ \text{mol}}{6{,}94\ \text{g}} \times 6{,}02 \times 10^{23}\ \frac{\text{átomos}}{\text{mol}} = 4{,}64 \times 10^{22}\ \text{átomos/cm}^3$$ ▲

EXEMPLO 13-2

Faça uma estimativa do número relativo dos elétrons de condução num metal que se encontram em estados energéticos superiores devido à excitação térmica.

A figura 13-4 mostra que a maioria dos elétrons excitados se encontram num intervalo $\Delta\mathcal{E}$ acima da energia de Fermi $\mathcal{E}_F$, onde $\Delta\mathcal{E} \simeq 2kT$. Supondo que $kT \ll \mathcal{E}_F$, o número $\Delta\mathcal{N}$ de elétrons excitados pode ser calculado de

$$\Delta\mathcal{N} \simeq N(\mathcal{E}_F)n(\mathcal{E}_F)\Delta\mathcal{E} \simeq N(\mathcal{E}_F)(1/2)2kT \simeq N(\mathcal{E}_F)kT$$

A equação (13-5) mostra que para $kT \ll \mathcal{E}_F$

$$\mathcal{N} = \frac{\pi V}{3}\left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} \mathcal{E}_F^{3/2}$$

e (13-4) mostra que

$$N(\mathcal{E}_F) = \frac{\pi V}{2}\left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} \mathcal{E}_F^{1/2}$$

Portanto

$$\frac{\Delta\mathcal{N}}{\mathcal{N}} = \frac{N(\mathcal{E}_F)kT}{\mathcal{N}} = \frac{\frac{\pi V}{2}\left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2}\mathcal{E}_F^{1/2}kT}{\frac{\pi V}{3}\left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2}\mathcal{E}_F^{3/2}} = \frac{3}{2}\frac{kT}{\mathcal{E}_F} \simeq \frac{kT}{\mathcal{E}_F}$$

A fração de elétrons de condução termicamente excitados é pequena. À temperatura ambiente $kT \simeq 0{,}025$ eV e um valor típico de $\mathcal{E}_F$ é 4 eV, de modo que $\Delta\mathcal{N}/\mathcal{N} \simeq 1/160$. O número absoluto de elétrons de condução excitados é entretanto grande, porque $\mathcal{N}$ é muito grande. ▲

Vamos agora usar o modelo de elétrons livres para calcular a largura em energia de uma banda para o caso simples de um metal unidimensional. As autofunções de um elétron no poço quadrado profundo, que representa a atração aplainada dos íons distribuídos uniformemente ao longo do eixo dos x mais a repulsão média dos elétrons restantes, são basicamente ondas estacionárias senoidais do tipo

$$\psi \propto \cos\frac{2\pi x}{\lambda} = \cos kx \qquad \text{e} \qquad \psi \propto \text{sen}\frac{2\pi x}{\lambda} = \text{sen}\ kx \tag{13-6}$$

onde λ é o comprimento de onda e $k = 2\pi/\lambda$ é o número de onda angular. As autofunções têm nós em cada extremidade do poço, já que seus valores tendem a zero fora do mesmo. Essas condições de contorno levam imediatamente à exigência $n\lambda/2 = L$, onde L é o comprimento do poço. Cada um dos valores inteiros $n = 1, 2, 3 \ldots$, corresponde a uma autofunção diferente, ou nível de energia, se permitirmos dois elétrons de spin oposto por nível. Como, para elétrons livres, a energia é $\mathcal{E} = p^2/2m = h^2/2m\lambda^2 = h^2n^2/8mL^2$, o menor valor de n corresponde ao nível de energia praticamente nula, na base da banda, e o maior valor de n corresponde ao nível de maior energia no topo, a largura da banda sendo aproximadamente igual à maior energia. Se existem N íons, distanciados de a uns dos outros, no metal unidimensional de comprimento L, então $N = L/a$. Como explicamos anteriormente, o número de níveis na

banda é simplesmente igual a N, de modo que o máximo valor de n também será igual a N. A energia máxima, ou largura em energia da banda, num metal unidimensional, será

$$\mathcal{E}_{max} = \frac{h^2 N^2}{8mL^2} = \frac{h^2 L^2}{8mL^2 a^2}$$

ou

$$\mathcal{E}_{max} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \tag{13-7}$$

Este resultado que depende de a, mas é independente de N, confirma a afirmação feita anteriormente de que a largura da banda depende da separação dos íons e não do número de íons da rede.

O modelo de elétrons livres dá excelentes resultados para muitos metais. Ele é especialmente bom para os metais alcalinos onde a superposição de bandas (como na figura 13-3 para o sódio) é tão total que a densidade de estados $N(\mathcal{E})$ se comporta como as curvas da figura 13-4. A dependência em $\mathcal{E}^{1/2}$ de $N(\mathcal{E})$ não é correta, contudo, no caso de uma banda isolada. Embora a forma real da curva de densidade de estados dependa da posição da banda e da estrutura da rede, ela é aproximadamente simétrica, como aparece na parte superior da figura 13-5, decrescendo a zero no topo da banda.

Para compreender como isso se dá, consideremos um cristal unidimensional tão longo que podemos desprezar as condições de contorno em suas extremidades. As autofunções mais adaptadas para um elétron livre serão, nesse caso, ondas progressivas senoidais do tipo

$$\psi \propto e^{ikx} \qquad \text{e} \qquad \psi \propto e^{-ikx} \tag{13-8}$$

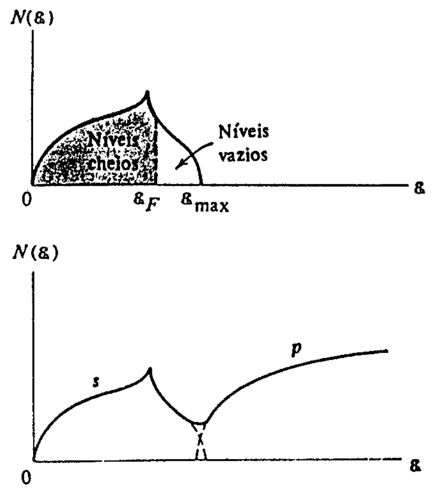


FIGURA 13-5. *Em cima*: Uma representação qualitativa da densidade de estados em função da energia, numa banda parcialmente cheia e isolada. *Embaixo*: O mesmo no caso de duas bandas ligeiramente superpostas.

onde as formas com expoentes positivo ou negativo descrevem um elétron movendo-se no sentido positivo ou negativo do eixo dos x. É ainda mais conveniente considerar somente a forma $\psi \propto e^{ikx}$, onde k pode ser positivo ou negativo. Escreveremos agora a energia $\mathcal{E}$ de um elétron livre em termos de $k = p/\hbar$, onde p é seu momento. Isto é

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{13-9}$$

Esta relação está representada na figura 13-6, num intervalo de k que inclui valores tanto positivos quanto negativos. Um valor positivo de k corresponde a um elétron movendo-se na direção positiva, e um valor negativo corresponde a um movimento no sentido oposto. A energia depende de k^2, de modo que a curva é simétrica em torno de $k = 0$. Podemos ver imediatamente, ao compararmos (13-7) e (13-9), que

$$-\pi/a \leqslant k \leqslant +\pi/a \tag{13-10}$$

Isto é, os valores de k correspondentes ao valor máximo de $\mathcal{E}$ encontrado na banda são $-\pi/a$ e $+\pi/a$, e o valor de k correspondente ao valor mínimo de $\mathcal{E}$, $\mathcal{E} = 0$, é o valor $k = 0$, no meio desse intervalo. Como $k \propto 1/\lambda \propto n = 1, 2, 3 \ldots$, os valores permitidos de k estão uniforme-

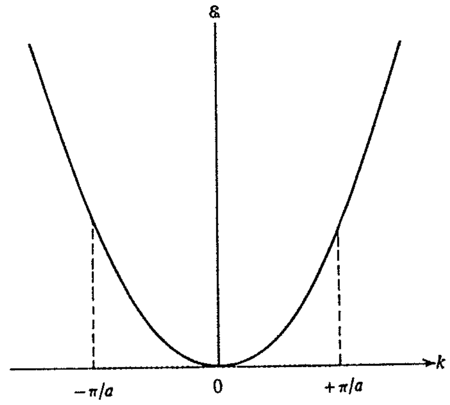


FIGURA 13-6. A energia dos elétrons livres representada graficamente em função de seus números de onda k. Os pontos indicam esquematicamente os valores permitidos e uniformemente espaçados de k. Para a primeira banda do cristal eles se encontram no intervalo $-\pi/a < k < +\pi/a$, onde a é a separação entre os íons da rede unidimensional na qual o elétron se move livremente.

mente distribuídos ao longo do eixo dos k cobrindo todo o intervalo. Cada um deles está associado a um estado quântico diferente do elétron.

Considere agora um metal bidimensional, com íons espaçados da mesma distância a, tanto na direção x quanto na y. Numa banda, os valores permitidos para as componentes x e y do vetor de onda k_x e k_y, se encontram uniformemente distribuídos num intervalo de $-\pi/a$ a $+\pi/a$, como aparece na figura 13-7. Cada par de valores k_x, k_y define um ponto que especifica um estado quântico de um elétron livre do metal. Esses pontos estão distribuídos uniformemente no interior do quadrado. Uma circunferência de raio k em torno da origem,

definida por $k^2 = k_x^2 + k_y^2$, passa sobre estados de mesma energia, pois em duas dimensões (13-9) lê-se

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

O número de estados dN, com valores de k entre k e $k + dk$ é igual ao número de pontos contidos na área limitada por k e $k + dk$. Como os pontos estão distribuídos uniformemente, esse número será proporcional a essa área. A figura mostra que, desde que $k < \pi/a$, dN aumenta com valores crescentes de k. Explicitamente: $dN = 2\pi k\, dk$. À medida que k começa a superar π/a, um aumento maior de k faz dN diminuir. Assim, $dN/dk = N(k)$, o número de estados por unidade de intervalo de número de onda angular, aumenta de zero, para k pequeno, atinge um máximo, e então diminui novamente a zero, quando k atinge o maior valor permitido para a banda de nosso metal bidimensional.

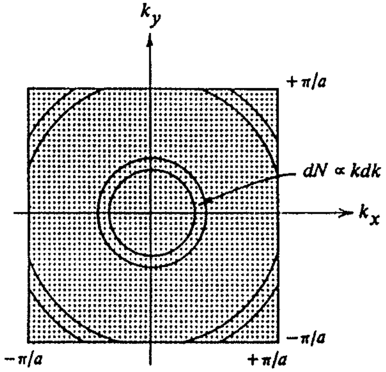


FIGURA 13-7. Ilustração dos valores permitidos e uniformemente distribuídos, das componentes x e y do vetor de onda, para um elétron livre na primeira banda de uma rede quadrada bidimensional, com uma separação entre íons a.

O mesmo comportamento geral é encontrado quando esses resultados são convertidos de $N(k)$ para $N(\mathcal{E})$, o número de estados por unidade de energia. Isto também é verdade para um metal tridimensional real. Em outras palavras, a densidade de estados $N(\mathcal{E})$ aumenta de zero, para $\mathcal{E}$ pequeno (a base da banda), atinge um máximo e decresce novamente a zero para o valor máximo permitido $\mathcal{E}_{max}$ encontrado na banda (topo da banda). O comportamento detalhado de $N(\mathcal{E})$ depende dos detalhes geométricos do arranjo de íons no cristal, bem como o valor $\mathcal{E}_{max}$. O comportamento geral é, porém, do tipo que indicamos e o valor aproximado de $\mathcal{E}_{max}$ é dado por (13-7), se interpretarmos a como o espaçamento característico entre os íons do cristal.

13-6 O MOVIMENTO DOS ELÉTRONS NUMA REDE PERIÓDICA

O modelo de elétrons livres que utilizamos despreza os efeitos da interação dos elétrons com a rede cristalina. Vamos começar a considerar este efeito fazendo algumas observações sobre o efeito da variação periódica do potencial. Antes de mais nada, a periodicidade da rede

faz com que as funções de onda para uma rede infinitamente longa não sejam ondas progressivas senoidais de amplitude constante, mas sim ondas que exibem a periodicidade da rede em sua amplitude. Além disto, os elétrons podem ser espalhados pela rede. Como no caso de uma onda eletromagnética que sofre uma "reflexão" de Bragg, quando a condição de Bragg é satisfeita, também os elétrons interagem fortemente com a rede, quando o comprimento de onda de de Broglie dos mesmos corresponde à periodicidade no espaçamento dos íons. Veremos que esses efeitos produzem, entre outras coisas, uma mudança da resistência do cristal à condução de eletricidade.

Na abordagem que utilizamos, a determinação das energias permitidas dos elétrons num sólido foi feita ao considerarmos o efeito de se aproximar os átomos constituintes para formar o cristal. Se, em vez disso, tivéssemos começado por representar o potencial periódico, visto por um elétron na rede cristalina, por uma sucessão de poços retangulares e barreiras, e em seguida tivéssemos resolvido a equação de Schroedinger para um tal potencial, teríamos encontrado soluções de ondas senoidais para certos intervalos de energia (as bandas permitidas) e soluções de ondas exponenciais reais decrescentes em outros intervalos de energia (as bandas proibidas). Essa abordagem permite cálculos quantitativos detalhados, mas apresentaremos aqui somente uma descrição qualitativa.

Embora os elétrons tendam a suavizar as variações no potencial devido aos íons, o potencial não é constante e varia de forma periódica. A forma real do potencial determina a solução exata da equação de Schroedinger para um elétron numa rede cristalina, mas o fato mais importante do potencial é sua periodicidade. O efeito da periodicidade é mudar a autofunção, onda progressiva, da partícula livre de forma que, em vez de uma amplitude constante, ela tem uma amplitude variável que muda com a periodicidade da rede. Segundo Bloch, se a periodicidade espacial da rede é a, as autofunções para um sistema unidimensional não têm a forma da onda progressiva da partícula livre $\psi(x) = Ae^{ikx}$ de (13-8) mas sim a forma

$$\psi(x) = u_k(x)e^{ikx} \tag{13-11a}$$

onde a periodicidade da rede exige que

$$u_k(x) = u_k(x + a) = u_k(x + na) \tag{13-11b}$$

n sendo um inteiro. O efeito da periodicidade é então de modular de forma periódica a amplitude da solução de partícula livre. A função de onda será

$$\Psi(x,t) = u_k(x)e^{i(kx - \omega t)} \tag{13-12}$$

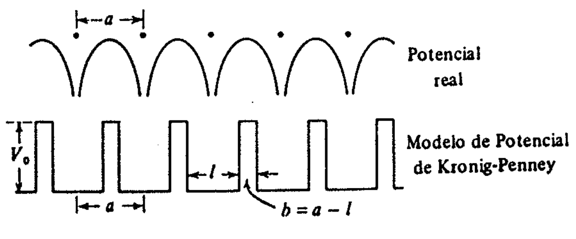


FIGURA 13-8. Ilustração de como o potencial visto por um elétron que se move numa rede cristalina pode ser aproximado pelo modelo de Kronig-Penney, sucessão de poços de potencial quadrados e barreiras de potencial.

onde o segundo fator (exponencial) descreve uma onda de comprimento de onda $\lambda = 2\pi/k$ que se propaga na direção de x crescente, se $k > 0$, e na direção de x decrescente, se $k < 0$, e o primeiro fator, $u_k(x)$, descreve a modulação. A função $u_k(x)$ se assemelha à autofunção para um átomo isolado. Sua forma exata depende do potencial particular considerado e do valor de k. Uma boa aproximação para $V(x)$ de um cristal é uma sucessão de poços e barreiras de potencial retangulares de periodicidade idêntica à da rede, como na figura 13-8. Cada poço representa uma aproximação do potencial produzido por um íon. Este é o *modelo de Kronig-Penney* que permite um tratamento matemático mais fácil do que o potencial real, mas contém todos os seus aspectos importantes. Examinemos este modelo mais detalhadamente.

Para poços profundos e bem espaçados, o elétron de energia não muito alta fica praticamente ligado dentro de um dos poços, de modo que os autovalores de mais baixa energia são os do poço isolado e único. Para poços mais próximos uns dos outros, as autofunções podem mais facilmente penetrar nas barreiras de potencial. Isto resulta num alargamento do nível de energia único original numa banda de níveis de energia. A banda torna-se mais larga à medida que a separação entre os poços é reduzida. De fato, no limite de barreiras com espessura zero, obtemos um único poço, infinitamente largo, onde todas as energias são permitidas, isto é, obtemos o modelo do elétron livre. Na figura 13-9, comparamos os valores permitidos das energias de um poço único com os do modelo de Kronig-Penney, de uma sucessão de poços e barreiras. Observe que cada banda permitida corresponde a um nível discreto do poço único e que aparecem bandas proibidas mesmo em energias maiores do que a profundidade do poço V_0. As larguras das bandas irão se aproximar das larguras dos níveis quando a aumentar (l permanecendo fixo) e de um *continuum* quando a diminuir.

Ao resolver a equação de Schroedinger para o modelo de Kronig-Penney deveremos satisfazer as condições de continuidade de ψ e $d\psi/dx$, assim como o fizemos para o poço retangular isolado. Isso restringe a validade das soluções de Bloch, (13-11a) e (13-11b), a alguns intervalos de energia dando origem às bandas permitidas. Para valores de energia situados nas bandas proibidas, as autofunções são amortecidas rapidamente por um fator exponencial decrescente real. A expressão $\mathcal{E}(k)$ para as energias permitidas em termos do número de onda angular k do elétron é mais complicada do que para o elétron livre, mas os intervalos proibidos ou descontinuidades em energia ocorrem para valores de k dados simplesmente por

$$k = \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{2\pi}{a}, \pm\frac{3\pi}{a}, \ldots \qquad (13\text{-}13)$$

onde a é a periodicidade espacial da rede. Na figura 13-10 aparece a função $\mathcal{E}(k)$. Para valores de k iguais aos especificados em (13-13) observam-se as bandas proibidas enquanto que para os valores de k afastados daqueles a dependência em k da energia é muito semelhante à dos elétrons livres (dada pela curva tracejada na figura). A origem das bandas permitidas e proibidas aparece claramente na figura. Cada banda permitida corresponde a soluções da equação de Schroedinger para as quais k tem valores positivos num intervalo π/a e valores negativos num intervalo de mesma largura. Observe que isto está de acordo com uma conclusão obtida de um ponto de vista muito diferente na última seção e expresso por (13-10).

Do ponto de vista do tratamento presente, os intervalos proibidos entre o topo de uma banda permitida e a base da próxima podem ser entendidos como o resultado da reflexão de Bragg das ondas progressivas que descrevem um elétron se propagando ao longo da rede. Se uma onda, propagando-se para a direita, incide sobre um conjunto de barreiras, que representam as regiões entre os íons da rede, uniformemente espaçados de a, ela será parcialmente refletida por cada uma dessas barreiras. Em geral, as ondas refletidas, que se propagam para a esquerda, não estarão em fase entre si e em conseqüência não se combinarão construtivamente

para produzir uma onda refletida de amplitude grande. Mas elas estarão em fase se o compri-

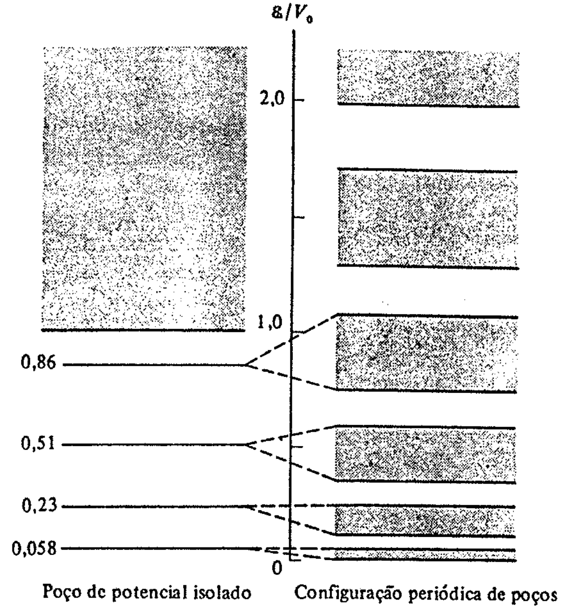


FIGURA 13-9. *À esquerda*: Energias permitidas para um elétron num poço de potencial isolado. *À direita*: Energias permitidas para um elétron num conjunto de poços e barreiras periodicamente espaçados. Os níveis acima correspondem a um poço caracterizado por $2mV_0 l^2/\hbar^2 = (11)^2$ e a uma barreira de espessura $b = l/16$. Observe o aparecimento de bandas proibidas mesmo para energias $\mathcal{E}$ maiores do que V_0.

mento de onda λ das ondas incidentes e refletidas satisfizer a versão unidimensional de (3-3) da *condição de Bragg*

$$2a = \lambda, 2\lambda, 3\lambda, \ldots \qquad (13\text{-}14)$$

Na expressão acima, a é o espaçamento característico da rede e $2a$ a distância extra percorrida nas reflexões de barreiras sucessivas, de modo que se esta for igual a um número inteiro de comprimentos de onda λ, as ondas refletidas estarão todas em fase e haverá uma onda refletida resultante de amplitude idêntica à onda incidente. Como $\lambda = 2\pi/k$, a condição de Bragg escreve-se $2a = 2\pi/k$, $2(2\pi/k)$, $3(2\pi/k)$, . . . , ou $k = \pm\pi/a, \pm 2\pi/a, \pm 3\pi/a, \ldots$, onde a introdução dos sinais $\pm$ leva em conta o fato de que a onda incidente pode estar se deslocando para à esquerda (para $-x$) como para à direita (para $+x$). Comparando com (13-13), vemos que os valores de k para os quais ocorrem os intervalos proibidos ou descontinuidades na função $\mathcal{E}(k)$ são os mesmos correspondentes aos comprimentos de onda λ que satisfazem à condição de Bragg de reflexão construtiva.

Os intervalos proibidos aparecem porque há duas maneiras diferentes da amplitude da onda refletida ser igual à amplitude da onda incidente, para cada valor crítico de k para o qual essas amplitudes são iguais. Considere, por exemplo, uma onda incidente de amplitude unitária que se move para a direita ao longo do eixo dos x com $k = \pi/a$. A autofunção onda progressiva

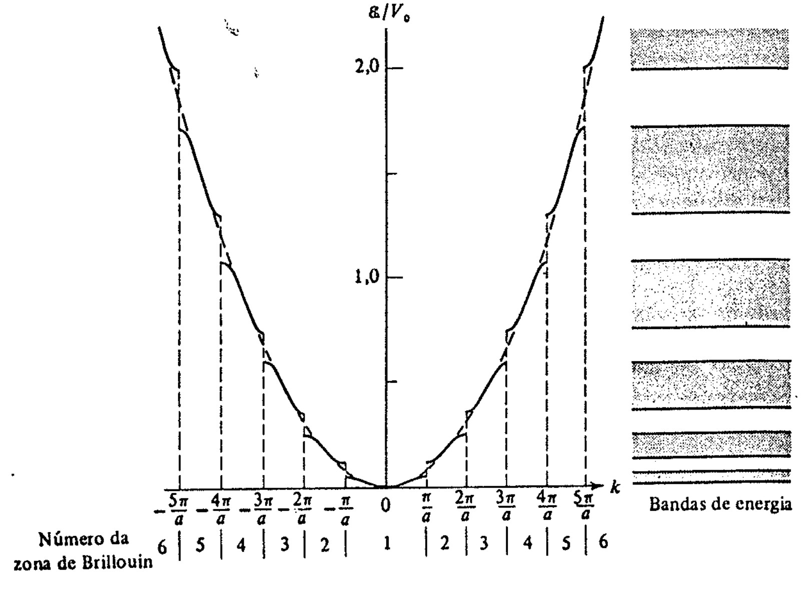


FIGURA 13-10. Energias permitidas em função do vetor de onda k, para uma rede unidimensional de periodicidade a. Para efeitos de comparação representamos por uma linha tracejada o resultado do modelo do elétron livre. As bandas de energia permitidas e proibidas resultantes aparecem à direita.

será então $e^{ikx} = e^{i\pi x/a}$. A onda refletida, de amplitude também unitária para este valor de k, será $e^{-ikx} = e^{-i\pi x/a}$. A autofunção total será obtida pela soma ou pela diferença das duas. A primeira possibilidade dá

$$\psi = e^{i(\pi/a)x} + e^{-i(\pi/a)x} \propto \cos\frac{\pi}{a}x \tag{13-15}$$

e a segunda

$$\psi = e^{i(\pi/a)x} - e^{-i(\pi/a)x} \propto \operatorname{sen}\frac{\pi}{a}x \tag{13-16}$$

Em ambas, a onda refletida tem mesma amplitude que a onda incidente e combinam-se para formar uma onda estacionária. Os dois casos, entretanto, diferem muito em relação à localização dos nós da onda estacionária e portanto na localização dos máximos e mínimos da densidade de probabilidade $\psi^*\psi$. No caso em que $\psi \propto \cos \pi x/a$, a densidade de probabilidade será máxima em $x = 0$, bem como em $x = \pm a, \pm 2a, \pm 3a, \ldots$ enquanto que quando $\psi \propto \operatorname{sen} \pi x/a$ a densidade de probabilidade será zero nesses pontos. Se aí estiverem localizadas as barreiras entre os íons, o elétron descrito por ψ sofrerá uma repulsão maior, e terá portanto maior energia no caso do co-seno do que no caso do seno. Se nesses pontos estiverem situados os íons, a situação se inverterá. Mas a conclusão básica – de que existem dois valores diferentes de energia correspondentes ao mesmo valor do número de onda k, quando k tiver um dos valores dados por (13-13) – é independente de como estiver definida a origem do eixo dos x.

Observando novamente a função $\mathcal{E}(k)$ descrita na figura 13-10, vemos os dois valores de $\mathcal{E}$ em cada um dos valores críticos de k onde ocorre uma reflexão de Bragg. Vemos também como este fato provoca na curva $\mathcal{E}(k)$ um desvio em forma de S do comportamento parabólico próprio do elétron livre, em cada região entre os valores críticos de k. O intervalo de valores de k entre $-\pi/a$ e $+\pi/a$ define o que se chama de primeira *zona de Brillouin*. O intervalo entre $-2\pi/a$ e $-\pi/a$ e entre $+\pi/a$ e $+2\pi/a$ define a segunda zona de Brillouin, etc. . . , como aparece indicado embaixo do eixo dos k na figura.

13-7 MASSA EFETIVA

Ao se discutir o comportamento de um elétron numa rede periódica sujeito a um campo elétrico externo, é muito conveniente introduzir o conceito de massa efetiva do elétron. Isso se faz usando-se uma relação desenvolvida na seção 3-4 para descrever o movimento do elétron em termos de um *grupo* de ondas progressivas. Segundo (3-13b), a velocidade g de um tal grupo é igual à derivada da freqüência ν de suas ondas progressivas senoidais componentes em relação ao recíproco do comprimento de onda κ. Isto é

$$g = \frac{d\nu}{d\kappa} = \frac{d\omega}{dk}$$

onde ν se transforma na freqüência angular ω e κ no número de onda angular ou vetor de onda k, multiplicando-se e dividindo-se $d\nu/d\kappa$ por 2π. Para lembrar ao leitor o significado dessa relação, vamos aplicá-la ao caso simples do elétron livre, cuja energia é

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar\omega$$

A última igualdade vem da relação de Einstein-de Broglie, $\mathcal{E} = h\nu = \hbar\omega$. Calculando-se $d\omega/dk$ a partir desta expressão, teremos

$$g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar 2k}{2m} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = \frac{mv}{m} = v \tag{13-17}$$

Obtemos assim o resultado correto de que a velocidade de grupo g é igual à velocidade v do elétron cujo movimento é representado pelo grupo de ondas. Obviamente, este resultado tem validade geral.

Consideremos agora um elétron numa rede unidimensional, cuja dependência da energia com o vetor de onda, $\mathcal{E}(k)$, tem a forma discutida mais acima. Aplica-se a esse sistema um campo elétrico *externo* E. Durante o intervalo de tempo dt o elétron de carga q percorre uma distância dx, e o trabalho realizado pelo campo externo será a força aplicada, qE, multiplicada pelo deslocamento, dx. Como isso é igual à amplitude da variação $d\mathcal{E}$ da energia do elétron, teremos, usando (13-17)

$$d\mathcal{E} = qE\,dx = qE\frac{dx}{dt}dt = qEv\,dt = qEg\,dt$$

Mas por outro lado, de $\mathcal{E} = \hbar\omega$

$$d\mathcal{E} = \hbar\,d\omega = \hbar\frac{d\omega}{dk}dk = \hbar g\,dk$$

Comparando essas duas expressões

$$qE\,dt = \hbar\,dk$$

ou

$$\hbar\frac{dk}{dt} = qE \qquad (13\text{-}18)$$

Tomemos agora a derivada temporal de

$$g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar}\frac{d\mathcal{E}}{dk}$$

obteremos

$$\frac{dg}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d^2\mathcal{E}}{dk\,dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d^2\mathcal{E}}{dk\,dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2}\frac{dk}{dt}$$

e, usando (13-18)

$$\frac{dg}{dt} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2}qE$$

E empregando (13-17) novamente, podemos reescrever essa expressão

$$\frac{dv}{dt} = \frac{qE}{m^*} \qquad (13\text{-}19a)$$

onde

$$\frac{1}{m^*} \equiv \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2} \qquad (13\text{-}19b)$$

A grandeza $1/m^*$ é o recíproco da *massa efetiva* do elétron na rede cristalina.

O elétron que estamos estudando desloca-se sobre o efeito de forças internas, exercidas sobre ele pelos íons da rede, e de uma força externa, exercida sobre ele pelo campo elétrico aplicado E. Se quisermos, podemos usar (13-19a) para discutir o movimento do elétron *exclusivamente em termos da força externa* já que essa equação tem a forma da lei de Newton: a aceleração é igual à força externa dividida pela massa. Na verdade, os efeitos das forças internas já estão incluídos na equação. Eles aparecem, contudo, somente no recíproco da massa efetiva $1/m^*$, que pode assumir valores bem diferentes do recíproco da verdadeira massa do elétron, $1/m$.

As propriedades da rede determinam $1/m^*$, pois, como vimos na seção anterior, elas se refletem na forma da função $\mathcal{E}(k)$ e, conseqüentemente, também na sua derivada $d^2\mathcal{E}(k)/dk^2$ que aparece em (13-19b). A figura 13-11 mostra a primeira e parte da segunda zonas de Brillouin, de um cristal unidimensional. A curva contínua é $\mathcal{E}(k)$ e a curva parabólica tracejada é a relação do elétron livre $\mathcal{E} = \hbar^2k^2/2m$. Próximo ao centro da primeira zona, $\mathcal{E}(k) \simeq \hbar^2k^2/2m$, $1/m^* = (d^2\mathcal{E}/dk^2)/\hbar^2 \simeq (\hbar^2 2/2m)/\hbar^2 = 1/m$. Conseqüentemente, nessa região, a rede tem muito pouco efeito sobre o elétron, o recíproco da massa efetiva sendo praticamente idêntico

ao recíproco de sua massa verdadeira, e o elétron responde ao campo elétrico aplicado como se ele fosse essencialmente um elétron livre. Afastando-se em qualquer direção a partir do centro da zona, no entanto, a curvatura da função $\mathcal{E}(k)$ difere de forma significativa da curvatura da parábola, provocando variações dramáticas no recíproco da massa efetiva do elétron e portanto em sua resposta ao campo aplicado. Como $d^2\mathcal{E}/dk^2$ passa por zero e em seguida torna-se negativa e de grande amplitude, quando k se aproxima de qualquer um dos limites da primeira zona, $1/m^*$ faz o mesmo. Assim, na parte superior do intervalo de energia da banda correspondente à primeira zona de Brillouin, o elétron na rede responde ao campo elétrico aplicado de forma bem diferente do que faria se fosse um elétron livre. Quando $1/m^*$ for zero, uma dada força aplicada qE não provoca aceleração no elétron e quando $1/m^*$ for negativo a força provoca uma aceleração no sentido oposto da que seria produzida num elétron livre. (Isto nada tem a ver com o sinal da carga do elétron que, para evitar confusão, escrevemos como q em vez do tradicional $-e$.) Na base da banda de energia da segunda zona de Brillouin, $1/m^*$ é positiva, mas bem maior do que $1/m$ de um elétron livre, de modo que a força aplicada produz uma aceleração relativamente grande no elétron na rede.

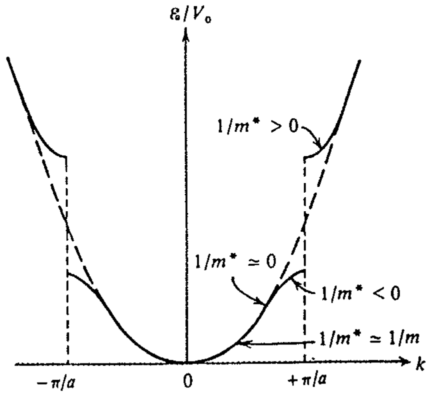


FIGURA 13-11. Ilustração do recíproco da massa efetiva em várias regiões da primeira e segunda zonas de Brillouin, de uma rede unidimensional. Os pontos sobre o eixo dos k indicam os valores permitidos de k uniformemente distribuídos.

A resposta de um elétron num cristal a um campo elétrico aplicado pode ser compreendida em termos da maneira pela qual a onda associada ao elétron é refletida pelas barreiras de potencial localizadas entre cada par de íons. Na base da primeira banda de energia, onde o módulo do número de onda tem valor $|k| \simeq 0$, não existe praticamente reflexão, pois a condição de Bragg $|k| = \pi/a$ está longe de ser satisfeita. Quando o campo é aplicado, a força por ele produzida irá aumentar o momento do elétron e o trabalho realizado irá aumentar a energia do elétron, de forma idêntica ao caso do elétron livre. Mais acima na banda, quando $|k|$ se aproxima do valor crítico de Bragg, π/a, a reflexão passa a não ser mais desprezível. Nesta região, o trabalho efetuado sobre o elétron também aumentará sua energia, porém isto aumentará a intensidade da reflexão que corresponde a inverter o sinal do momento. No ponto onde $1/m^* = 0$, o acréscimo do momento positivo devido à aplicação do campo que age diretamente sobre o elétron compensará exatamente o acréscimo em momento negativo devido ao reforço da reflexão do elétron pelos íons da rede. Conseqüentemente a variação total do momento do

elétron é nula e do ponto de vista de sua resposta ao campo aplicado o elétron tem efetivamente uma massa infinita, ou massa recíproca nula. (É claro que um momento é transferido à rede pelo efeito da aplicação do campo, mas não ao elétron.) No topo da banda o recíproco da massa efetiva é grande e negativo porque a reflexão reforçada conseqüência da maior aproximação da condição de Bragg de reflexão perfeita é predominante diante da ação direta da aplicação do campo. A situação se inverte na base da próxima banda superior de modo que o recíproco da massa efetiva é grande e positivo.

A massa efetiva também é utilizada de forma ligeiramente diferente para comparar, em bandas diferentes, a curvatura da função $\mathcal{E}(k)$ nas regiões aproximadamente parabólicas de concavidade para cima existente nessa função, exceto nas proximidades do topo das bandas. Se a origem dos k é tomada no limite da segunda zona, e a origem de $\mathcal{E}$ é a base da banda correspondente, então $\mathcal{E}(k)$ para a parte da segunda zona mostrada na figura 13-11 pode ser escrita como

$$\mathcal{E}(k) \simeq \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{13-20}$$

Se a curvatura de $\mathcal{E}(k)$ for grande, de modo que $\mathcal{E}$ cresce rapidamente com k, $1/m^*$ será então grande nessa expressão. Como os valores permitidos de k estão distribuídos uniformemente ao longo do eixo dos k da figura 13-11, a densidade dos níveis de energia correspondentes ao longo do eixo das $\mathcal{E}$ será pequena se $\mathcal{E}$ aumentar rapidamente com valores crescentes de k. Conseqüentemente o recíproco da massa efetiva também pode ser usado para comparar as *densidades de níveis* das bandas, nas regiões onde estas obedecem a (13-20). Se a densidade de níveis for relativamente pequena, $1/m^*$ será relativamente grande. Se a densidade de níveis for relativamente grande, $1/m^*$ será relativamente pequeno.

O conceito de massa efetiva é útil de várias maneiras. Por exemplo, a teoria clássica do comportamento dos portadores de carga submetidos a um campo elétrico, resumida por (13-1b), prevê que a condutividade elétrica σ do material que contém os portadores é proporcional ao recíproco de suas massas. Podemos modificar facilmente isto para levar em conta o comportamento quântico dos elétrons portadores de carga numa rede cristalina, substituindo o recíproco da verdadeira massa pelo recíproco da massa efetiva, obtendo

$$\sigma \propto \frac{1}{m^*} \tag{13-21}$$

Considere o caso do ferro. Os elétrons de valência desse metal preenchem parcialmente suas bandas $3d$, que são estreitas e se superpõem porque $3d$ é uma subcamada *interna* no elemento de transição ferro, de modo que o desdobramento do nível atômico $3d$ nas bandas $3d$ não é muito pronunciado. Como as bandas são estreitas, a densidade de níveis é elevada. Conseqüentemente o recíproco da massa efetiva é pequeno para os elétrons envolvidos na condução elétrica no ferro, o valor de $1/m^*$ sendo cerca de $0{,}1/m$. Este metal não é portanto um bom condutor elétrico. O cobre, por outro lado, é um bom condutor. A razão disso vem do fato de que no cobre as bandas $3d$ estão cheias e os elétrons de condução são elétrons $4s$ que se encontram numa banda extremamente larga (ela se superpõem parcialmente com as bandas $3d$) tendo uma baixa densidade de níveis e um valor alto para o recíproco da massa efetiva ($1/m^*$ é aproximadamente igual a $1/m$). A banda $4s$ é larga porque provém de uma subcamada *externa* do átomo e conseqüentemente o desdobramento, no cristal, do nível atômico $4s$ é grande. O resultado é que a condutividade do cobre é uma ordem de grandeza maior do que a condutividade do ferro.

Deve-se salientar que a utilização do recíproco da massa efetiva em (13-21) significa levar em conta a influência de uma rede cristalina perfeita sobre o movimento acelerado de um elétron num campo elétrico aplicado. Como foi discutido na seção 13-4, ocorre um movimento acelerado entre as colisões do elétron com as imperfeições que se encontram normalmente na rede de um material real, devido à agitação térmica dos íons ou a íons de impurezas. Essas colisões tendem a tornar aleatório o movimento do elétron e fazem com que o movimento resultante seja um deslocamento com velocidade proporcional à intensidade do campo aplicado, no lugar de uma velocidade sempre crescente de aceleração proporcional à intensidade do campo. Se não existissem imperfeições da rede, após a aplicação de um campo fixo, a corrente elétrica aumentaria com o tempo até atingir velocidades tão altas que seriam limitadas por considerações práticas que nada teriam a ver nem com a intensidade do campo nem com as propriedades do material. Neste caso, dir-se-ia que o material teria resistência nula (ou pelo menos que não obedeceria à lei de Ohm). A existência de uma resistência não nula ou de uma condutividade não infinita é portanto devida às imperfeições da rede. Isso pode ser confirmado pelo fato de que a resistência de um metal aumenta quando a temperatura aumenta ou quando aumenta a concentração de impurezas. Contudo, o valor de $1/m^*$, que está relacionado com as propriedades da rede perfeita, influencia o valor da resistividade ou condutividade porque influencia o acréscimo médio de velocidade entre as colisões aleatórias com as imperfeições e isto determina a velocidade de arrastamento.

Em situações em que todos os níveis de uma banda isolada estão ocupados, com exceção dos que se situam no topo da banda, é conveniente pensar em termos de *buracos* representando a ausência de elétrons numa banda totalmente cheia. Como a ausência de um elétron negativamente carregado é equivalente à presença de uma carga positiva, os buracos se comportam como se fossem carregados positivamente. Além do mais, como para os níveis próximos do topo da banda a massa efetiva é negativa, os buracos, descrevendo a ausência de massas efetivas negativas, comportam-se como se tivessem massa efetiva positiva. Teremos mais a dizer a respeito deles nas próximas seções.

13-8 SEMICONDUTORES

Os semicondutores são altamente interessantes devido a ser seu comportamento a base de vários dispositivos eletrônicos práticos, como por exemplo os transistores. Eles também constituem uma excelente ilustração das idéias discutidas nas seções anteriores. Um semicondutor é um sólido covalente que pode ser considerado "isolante" pois sua banda de valência está cheia e a banda de condução totalmente vazia, no zero absoluto, porém tem uma banda proibida ou intervalo de energia entre as bandas de condução e de valência, inferior a 2 eV. Para o silício este intervalo é de 1,14 eV e para o germânio, 0,67 eV. Embora o valor da função de distribuição de Fermi, que determina a população relativa entre um estado energético na banda de condução e outro estado na banda de valência, seja pequena, pois $kT \simeq 0{,}025$ eV à temperatura ambiente, o número de estados disponíveis na banda de condução é elevado. A excitação térmica da banda de valência para a banda de condução ocorrerá, portanto, para um número significativo de elétrons, este número sendo o produto do número de elétrons por estado quântico pelo número de estados quânticos por unidade de intervalo de energia. Assim, a condutividade de um semicondutor cresce rapidamente com a temperatura, sendo que no silício, por exemplo, o número de elétrons excitados aumenta por um fator de cerca de um bilhão quando a temperatura dobra de 300 K a 600 K. Como a banda de valência está totalmente ocupada à baixa temperatura, com os quatro elétrons de valência de silício ou germânio formando ligações covalentes, cada excitação eletrônica para a banda de condução deixa um buraco na banda de valência. Esses buracos, funcionando como portadores de cargas positivas, também contribuem para a condutividade. Na figura 13-12 aparece a ilustração do esquema de banda de um semicondutor.

A condutividade dos semicondutores provenientes de excitações térmicas é denominada de *condutividade intrínseca*. Existem outras maneiras de reforçar a condutividade, como por

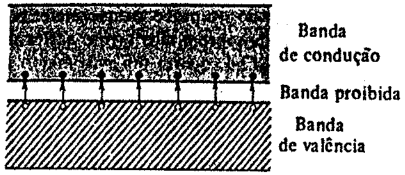


FIGURA 13-12. Esquema de banda de um semicondutor onde o intervalo de energia da banda proibida entre a banda de valência, inicialmente cheia, e a banda de condução, originalmente vazia, é pequeno. A excitação térmica leva alguns elétrons a ultrapassar a banda proibida e chegar à banda de condução, deixando buracos na banda de valência.

exemplo por fotoexcitação. O intervalo de energia proibida nos semicondutores é equivalente à energia dos fótons da região do vermelho do infravermelho do espectro eletromagnético e, conseqüentemente, os semicondutores são *fotocondutores*. Essa contribuição à condutividade aumenta com a intensidade da luz e cai a zero quando desliga-se a fonte de luz e a distribuição de equilíbrio térmico normal restabelece-se. Outra forma de aumentar a condutividade dos semicondutores é pela adição de impurezas no mesmo. Isto é, substituem-se alguns átomos do semicondutor por átomos de outro elemento, tendo aproximadamente o mesmo tamanho porém valência diferente. A condutividade resultante, cuja origem explicaremos a seguir, é denominada de *condutividade extrínseca* e o processo de substituição de *dopagem*.

Se uma pequena quantidade de arsênico for adicionada a germânio fundido, as impurezas de arsênico vão se cristalizar juntamente com o germânio em sua estrutura do tipo do diamante. O arsênico tem cinco elétrons por átomo na banda de valência e o germânio quatro. Conseqüentemente, quatro dos elétrons do arsênico serão utilizados na ligação covalente e o quinto elétron ficará praticamente livre. Ele não poderá ir para a banda de valência e ficará fracamente ligado numa "órbita", de raio muito grande, em torno do íon de arsênico monocarregado. A atração coulombiana do íon de arsênico é fortemente blindada pela polarização dos átomos de germânio das proximidades, isto é, o campo do íon é enfraquecido pela natureza dielétrica do cristal de germânio. Esse quinto elétron, tendo uma energia de ligação com o arsênico tão pequena, poderá ser facilmente ionizável e ir para a banda de condução a temperaturas muito mais baixas do que as necessárias para os elétrons da banda de valência. Esses elétrons suplementares ocuparão alguns dos níveis discretos de energia, situados logo abaixo da banda de condução, a temperaturas baixas, e poderão ser facilmente excitados termicamente para esta banda. A temperaturas comuns, todos esses elétrons em excesso estarão na banda de condução. A condutividade elétrica poderá ser controlada pela quantidade de arsênico usada como impureza. Obtém-se um efeito significativo com apenas um átomo de impureza por milhão de átomos do semicondutor. Uma impureza que fornece elétrons é denominada impureza *doadora* e o semicondutor resultante é chamado de *tipo-n* (negativo) por ter um excesso de elétrons livres.

EXEMPLO 13-3

Faça uma estimativa aproximada da energia de ligação do elétron doador do arsênico num cristal de germânio, levando em conta que a constante dielétrica do cristal de germânio vale $\kappa = 16$, e a massa efetiva do elétron $m^* = 0{,}2\,m$.

O elétron doador move-se no campo do íon de arsênico, As^+, e comporta-se como o elétron do estado fundamental de um átomo hidrogenóide. A principal diferença reside no fato do elétron mover-se numa rede polarizável em vez do vácuo. Como a energia potencial do sistema íon-elétron é agora $-e^2/\kappa 4\pi\epsilon_0 r$, os níveis de energia hidrogenóides correspondentes são encontrados substituindo-se $4\pi\epsilon_0$ por $\kappa 4\pi\epsilon_0$ na fórmula

(4-18) que fornece os níveis de energia do hidrogênio, e também pela substituição da massa m do elétron pela massa efetiva m^*, para levar em conta que o elétron se encontra numa rede cristalina. Como o elétron está próximo de uma extremidade inferior da banda $d^2\mathcal{E}/dk^2$ é grande e m^* é pequeno. Várias evidências sugerem o valor $m^* \simeq 0{,}2m$. Teremos então

$$E \simeq -\frac{1}{\kappa^2}\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

onde $\kappa = 16$, $m^* = 0{,}2m$ e $n = 1$. Como para $\kappa = 1$ e $m^* = m$, a energia E vale $-13{,}6$ eV, é fácil mostrar que

$$E \simeq -0{,}01 \text{ eV}$$

Assim, segundo nossa estimativa, a energia necessária para ionizar o elétron doador do arsênico num cristal de germânio até a base da banda de condução é cerca de 0,01 eV. O valor obtido diretamente a partir de medidas da energia do fóton necessária para ionizar, ou indiretamente pelas medidas da dependência em temperatura da condutividade, é 0,0127 eV. Veja a tabela 13-2 para os valores medidos em outros casos.

TABELA 13-2. Energias de Ionização de Doadores e Aceitadores

	No Germânio	No Silício
Impureza	$\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_{doador}$ (eV)	
Arsênico	0,0127	0,049
Antimônio	0,0096	0,039
Impureza	$\mathcal{E}_{aceitador} - \mathcal{E}_v$ (eV)	
Gálio	0,0108	0,065
Índio	0,0112	0,16

Observe que o raio da órbita de Bohr do elétron doador é $\kappa m/m^* \simeq 80$ vezes maior do que o do estado fundamental do átomo de hidrogênio, como pode ser constatado pela inspeção de (4-16). O elétron portanto move-se numa órbita que contém um grande número de átomos de germânio. Isso justifica a utilização, em nosso cálculo anterior, da constante dielétrica, grandeza macroscópica e não microscópica e que caracteriza o cristal de germânio quando este é considerado como um contínuo. ▲

Se uma pequena quantidade de gálio for adicionada ao germânio, a situação será diferente. O gálio tem três elétrons por átomo na banda de valência, tendo portanto um déficit de um elétron por átomo na formação das ligações covalentes. O resultado é a formação de um buraco, que pode se deslocar através do cristal, comportando-se como uma carga e massa positivas, à medida que elétrons sucessivos preenchem um buraco e criam outro. Do ponto de vista da energia, essa impureza introduz níveis discretos vazios ligeiramente acima do topo da banda de valência. Elétrons de valência são então facilmente excitados para esses níveis de impureza, que podem aceitá-los, deixando buracos na banda de valência. A separação em energia entre os níveis aceitadores e o topo da banda de valência é pequena, pelas mesmas razões que produzem uma pequena separação entre os níveis doadores e a base da banda de condução: uma constante dielétrica elevada e uma pequena massa efetiva. Uma impureza deficiente em elétrons é denominada impureza *aceitadora* e o semicondutor resultante é denominado do *tipo-p* (positivo).

Se a condutividade de um semicondutor é do tipo-p ou do tipo-n pode ser determinada pelo efeito Hall. Na figura 13-13, mostramos esquematicamente o diagrama de níveis de energia correspondente a cada tipo. Os níveis de energia localizados dos átomos das impurezas não são alargados dando origem a bandas porque esses átomos estão afastados de vários parâmetros de rede e interagem muito fracamente uns com os outros. Na tabela 13-2 apresentamos os níveis

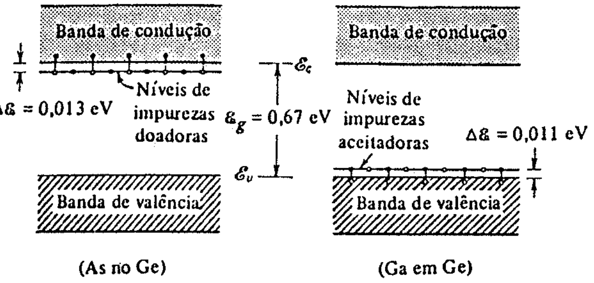


FIGURA 13-13. *À esquerda*: Diagrama esquemático de níveis de energia de um cristal de germânio contendo átomos de impurezas doadoras. *À direita*: Contendo átomos de impurezas aceitadoras.

de energia introduzidos nos cristais de germânio e silício por pequenas quantidades de impurezas comuns. Para as impurezas doadoras é dada a energia entre os níveis doadores e a energia $\mathcal{E}_c$ da base da banda de condução, enquanto que para as impurezas aceitadoras é dada a energia entre o topo da banda de valência $\mathcal{E}_v$ e os níveis aceitadores. Observe que essas energias são comparáveis a $kT = 0{,}025$ eV à temperatura ambiente.

Num semicondutor intrínseco, o número de estados vagos na banda de valência é igual ao número de estados ocupados na banda de condução, de modo que a energia de Fermi se localiza em algum lugar do intervalo entre as bandas. Se a densidade de estados nas duas bandas for simétrica então a energia de Fermi se situará no meio do intervalo de energia proibida. Como o leitor se recorda, define-se a energia de Fermi como sendo aquela para a qual o número médio de elétrons que ocupam um estado quântico com essa energia é 0,5, sendo que leva-se em conta o spin do elétron de modo que a ocupação máxima é 1,0.

EXEMPLO 13-4

Considere uma banda proibida de largura $\mathcal{E}_g$ que separa uma banda de valência de uma banda de condução simétrica vazia, num semicondutor intrínseco. Mostre que a energia de Fermi se situa no meio da banda proibida, isto é, $\mathcal{E}_F = \mathcal{E}_g/2$, se tomarmos $\mathcal{E} = 0$ no limite superior da banda de valência.

A demonstração pode ser feita a partir da figura 13-14. Na parte superior da figura aparece o gráfico de $N(\mathcal{E})$, o número de estados quânticos por unidade de intervalo de energia, em função da energia, para a parte de cima da banda de valência e para a parte inferior da banda de condução. A energia de Fermi $\mathcal{E}_F$ aparece provisoriamente no meio do intervalo de energia $\mathcal{E}_g$ entre as duas bandas. A densidade de estados $N(\mathcal{E})$ foi desenhada de modo que seu comportamento decrescente do topo da banda de valência seja simétrico de seu comportamento crescente da base da banda de condução. Isso está em acordo qualitativo com o comportamento geral de $N(\mathcal{E})$ dentro de uma mesma banda isolada (veja, por exemplo, a figura 13-5).

No meio da figura 13-14 aparece a distribuição de Fermi $n(\mathcal{E})$ que dá a distribuição provável do número de elétrons por estado. Por razões de clareza ela foi desenhada para uma temperatura tal que $kT \sim \mathcal{E}_g$. $\mathcal{E}_F$ também foi considerado no meio da banda proibida.

A curva contínua na parte inferior da figura 13-14 mostra o produto $n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})$ que dá o número de elétrons por unidade de energia nos vários estados, à temperatura citada. A curva tracejada mostra o mesmo

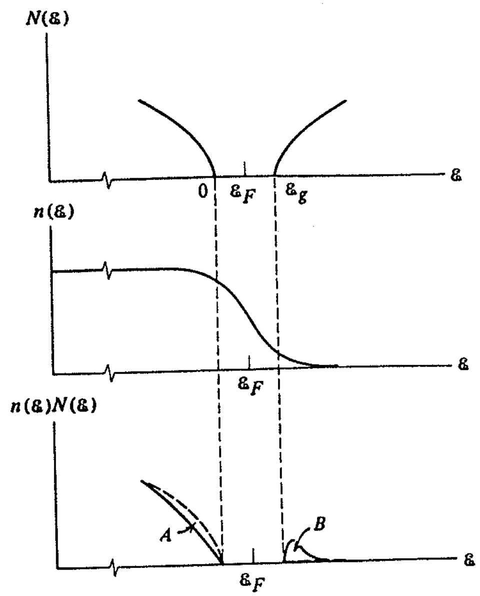


FIGURA 13-14. Número de elétrons em função da energia nas bandas de valência e condução de um isolante ou semicondutor, cuja largura da banda proibida vale $\mathcal{E}_g$, como produto da densidade de estados $N(\mathcal{E})$ pela distribuição de Fermi $n(\mathcal{E})$.

para a temperatura do zero absoluto. A $T = 0$, os estados de valência estão totalmente ocupados e os de condução totalmente vazios, de modo que a curva tracejada é simplesmente $N(\mathcal{E})$ na região de valência e o eixo $\mathcal{E}$ na região de condução. A área A entre as curvas contínua e tracejada é proporcional ao número de estados de valência abandonados pelos elétrons quando a temperatura aumenta, isto é, é uma medida dos buracos criados. A área B entre as curvas contínua e tracejada é proporcional ao número de elétrons excitados para os estados da banda de condução, à temperatura referida.

Num semicondutor intrínseco é necessário que as áreas A e B sejam idênticas, pois a densidade de buracos na banda de valência é igual à densidade de elétrons na banda de condução. Esta condição é aparentemente satisfeita na figura 13-14 porque ela foi construída com $\mathcal{E}_F$ no centro da banda proibida. Tal não ocorreria para uma escolha diferente para $\mathcal{E}_F$ devido à simetria de $n(\mathcal{E})$ em torno de $\mathcal{E}_F$ e à simetria (aproximada) de $N(\mathcal{E})$ em torno do centro do intervalo de energia entre as duas bandas permitidas. ▲

EXEMPLO 13-5

Faça uma estimativa do número relativo de elétrons na banda de condução de um isolante ou semicondutor a uma dada temperatura T.

A figura 13-14 mostra também, de forma exagerada, a descrição para um *isolante* da distribuição de energia dos elétrons, como um produto da densidade de estados $N(\mathcal{E})$ e a distribuição de Fermi $n(\mathcal{E})$, nas bandas de valência, proibida e de condução. Se, na distribuição de Fermi $n(\mathcal{E})$, tivermos $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F \gg kT$, então

$$n(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mathcal{E}_F)/kT} + 1} \simeq \frac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mathcal{E}_F)/kT}}$$

de modo que num tal intervalo de energia a dependência com a energia da distribuição de Fermi é idêntica à distribuição de Boltzmann. Pelo exemplo 13-4, sabemos que na base da banda de condução de um iso-

lante $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F = \mathcal{E}_g/2$, se $\mathcal{E}$ for medido a partir do topo da banda de valência. Assim a condição $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F \gg kT$ será satisfeita já que para um isolante $\mathcal{E}_g \gg kT$. Neste caso:

$$n(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\mathcal{E}_g/2kT}} = e^{-\mathcal{E}_g/2kT}$$

será o número de elétrons por estado na banda de condução de um isolante.

O valor da distribuição de Fermi cai de uma ordem de grandeza num intervalo de energia de $\Delta\mathcal{E} = 2kT$ de modo que teremos uma boa estimativa de $\Delta\mathcal{N}$, o número de elétrons de condução, calculando o número daqueles que se encontram num intervalo $2kT$ acima da base da banda de condução. Como $\Delta\mathcal{N} = n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})\Delta\mathcal{E}$ teremos de determinar $N(\mathcal{E})$, a densidade de estados. Como $N(\mathcal{E})$ parte de zero na base da banda de condução, um bom valor médio no intervalo $\Delta\mathcal{E} = 2kT$ será obtido calculando $N(\mathcal{E})$ para $\mathcal{E} = kT$. Portanto

$$\Delta\mathcal{N} = n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})\Delta\mathcal{E} = e^{-\mathcal{E}_g/2kT}N(kT)2kT$$

Utilizemos aqui o resultado $\mathcal{N} = (2/3)\mathcal{E}_F N(\mathcal{E}_F)$ do exemplo 13-2 obtido para um metal como uma estimativa do número total de elétrons, $\mathcal{N}$. Observemos também que de (13-4) $N(kT)/N(\mathcal{E}_F) = (kT/\mathcal{E}_F)^{1/2}$, de modo que

$$\frac{\Delta\mathcal{N}}{\mathcal{N}} \simeq \frac{e^{-\mathcal{E}_g/2kT}N(kT)2kT}{(2/3)\mathcal{E}_F N(\mathcal{E}_F)} = 3e^{-\mathcal{E}_g/2kT}\left(\frac{kT}{\mathcal{E}_F}\right)\left(\frac{kT}{\mathcal{E}_F}\right)^{1/2}$$

ou

$$\frac{\Delta\mathcal{N}}{\mathcal{N}} \simeq \left(\frac{kT}{\mathcal{E}_F}\right)^{3/2} e^{-\mathcal{E}_g/2kT}$$

Este é o número relativo de elétrons de condução num isolante.

Essa fração é muito menor do que o resultado correspondente $kT/\mathcal{E}_F$ do exemplo 13-2 para um metal, em parte porque a densidade de estados $N(\mathcal{E})$ é menor nas proximidades da base da banda de condução de um isolante do que nas proximidades da energia de Fermi de um metal, mas principalmente devido ao fator ocupacional $e^{-\mathcal{E}_g/2kT}$. Considerando $\mathcal{E}_g = 6$ eV como o intervalo de energia típica de um isolante, este fator será $e^{-\mathcal{E}_g/2kT} = e^{-150} = 10^{-65}$. Não só a fração $\Delta\mathcal{N}/\mathcal{N}$ mas também o número absoluto de elétrons de condução é desprezível num isolante. Entretanto, se $\mathcal{E}_g = 1$ eV, como no caso de um semicondutor, embora $e^{-\mathcal{E}_g/2kT} = e^{-25} = 10^{-11}$ seja uma fração muito pequena, o número de elétrons de condução não é mais desprezível. ▲

Num semicondutor extrínseco contendo doadores a energia de Fermi se situa acima do meio da banda proibida porque existem mais elétrons na banda de condução do que buracos na banda de valência. Num semicondutor extrínseco contendo impurezas aceitadoras a energia de Fermi se encontra abaixo do meio da banda proibida porque existem menos elétrons na banda de condução do que buracos na banda de valência. É interessante considerar o efeito combinado da temperatura e de impurezas na energia de Fermi. Consideremos inicialmente à temperatura do zero absoluto um semicondutor de tipo n. Os níveis doadores estão todos ocupados mas não há elétrons na banda de condução. O nível de Fermi deve então se situar entre os níveis doadores e a base da banda de condução, já que o número de elétrons por estado $n(\mathcal{E})$ vale um até uma energia que inclui os níveis doadores e zero na banda de condução. Quando a temperatura aumenta elétrons dos níveis doadores são excitados para a banda de condução. À temperatura em que metade dos estados doadores estiver desocupada, a energia de Fermi se encontrará na energia dos níveis doadores. Com um aumento maior da temperatura, os elétrons da banda de valência serão excitados e o nível de Fermi decrescerá ainda mais. Quando o número de elé-

trons proveniente da banda de valência constituir uma fração muito grande dos elétrons da banda de condução, o semicondutor se comporta como se fosse intrínseco e a energia de Fermi cai até aproximadamente o centro do intervalo entre as duas bandas. Se considerarmos agora um semicondutor do tipo p encontraremos analogamente que, quando a temperatura aumenta, a energia de Fermi se desloca de entre o topo da banda de valência e níveis aceitadores, posição que ocupa no zero absoluto, até o centro do intervalo entre as duas bandas, à alta temperatura. A baixas temperaturas, quando $kT \ll \mathcal{E}_g$, a condução elétrica é devida sobretudo às impurezas porque há pouca excitação de elétrons de valência. A temperaturas altas, os níveis de impurezas já foram utilizados, isto é, eles já doaram ou aceitaram elétrons, de modo que o semicondutor se comporta como se fosse intrínseco. Na figura 13-15 aparece o gráfico da energia de Fermi em função da temperatura para os semicondutores extrínsecos.

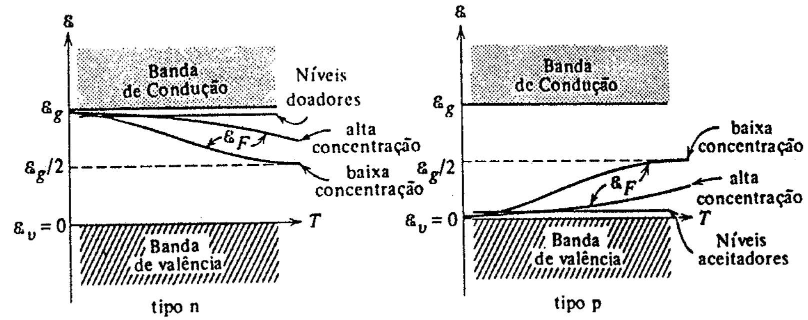


FIGURA 13-15. *À esquerda*: Energia de Fermi em função da temperatura em semicondutores do tipo n para duas concentrações diferentes de impurezas. *À direita*: Em semicondutores do tipo p para duas concentrações diferentes de impurezas.

13-9 DISPOSITIVOS SEMICONDUTORES

Vamos ilustrar o uso de semicondutores extrínsecos na eletrônica, discutindo rapidamente o funcionamento de três dispositivos semicondutores: o retificador, o transistor e o diodo túnel.

Um *retificador* é constituído por um cristal contendo impurezas aceitadoras (tipo p) numa região e impurezas doadoras (tipo n) em outra. O limite entre essas regiões é denominado de *junção p-n*. A figura 13-16 mostra a estrutura de bandas de energia de uma *junção p-n* não polarizada à temperatura ambiente. Os limites das bandas devem ser deslocados quando se passa da região p, através da junção, à região n porque a energia de Fermi é próxima do topo da banda de valência na região p e próxima da base da banda de condução na região n, enquanto que a energia de Fermi deve ter o mesmo valor em qualquer lugar. Se a energia de Fermi variasse de uma região para a outra, a energia do sistema não estaria minimizada. De fato, ela poderia ser reduzida com a passagem de elétrons de uma região a outra para ocupar estados vazios de menor energia e o sistema não estaria em equilíbrio. Na verdade, ocorre um fluxo considerável de elétrons para o estabelecimento do equilíbrio quando as duas regiões são postas em contato. Isto produz um acúmulo de elétrons no lado p da junção e uma falta de elétrons, ou acumulação de buracos, no lado n. Assim, a região da junção se assemelha a um condensador plano de placas paralelas com uma carga negativa no lado p e uma carga positiva no lado n, como aparece na figura. Se um elétron se desloca através do campo elétrico produzido dentro dessa camada

dipolar, sua energia aumentará quando ele passar do lado n para o lado p. Isto se reflete na maneira pela qual os níveis de energia do topo da banda de valência, e da base da banda de condu-

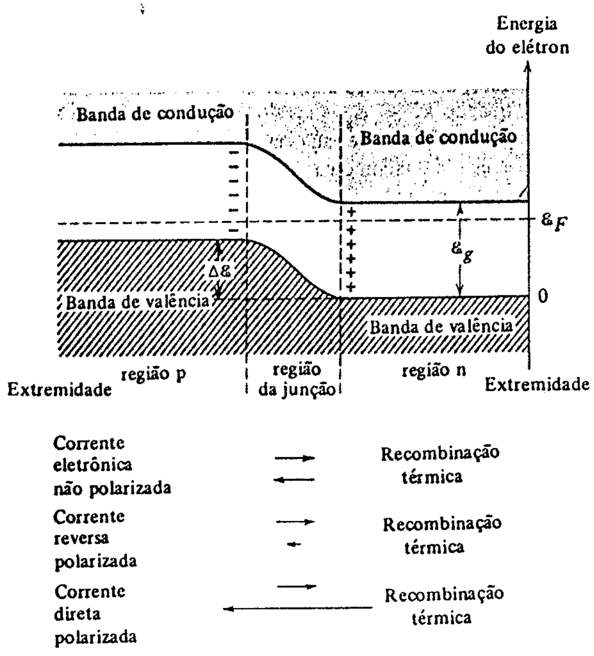


FIGURA 13-16. Diagrama dos níveis de energia eletrônicos de uma junção p-n não polarizada.

ção, se deslocam para cima, quando se atravessa a junção.

Mesmo depois de estabelecido o equilíbrio, permanece um fluxo de elétrons de um lado para outro através da junção. De fato, de vez em quando, a excitação térmica leva um elétron até à banda de condução da região p (deixando um outro buraco na banda de valência). Esse elétron pode mover-se livremente até à região da junção e aí ele será acelerado pela barreira de potencial da mesma, indo até a região n, constituindo parte do que é denominado *corrente térmica*. Por outro lado, um elétron da banda de condução da região n, com energia ligeiramente inferior à base da banda de condução da região p, pode adquirir uma pequena energia extra durante uma flutuação e ser capaz de se mover para a região p. Esse elétron constitui parte do que é chamado *corrente de recombinação*. Tal corrente deve existir, pois, no equilíbrio, a corrente térmica tem que ser compensada de forma que seja nula a corrente total através da junção.

Considere agora que uma fonte de tensão externa é aplicada nas extremidades do dispositivo, com o lado negativo na região p e o lado positivo na região n. Isso vai aumentar a energia de todos os elétrons da região p e diminuir a energia dos elétrons da região n, aumentando assim a altura da barreira de potencial entre as duas regiões. Como a região da junção já estava desprovida de portadores de carga, sua resistência é relativamente alta e a maior parte da queda de potencial devido à tensão aplicada aparece através da junção. Como a intensidade da corrente térmica depende da temperatura e da largura do intervalo de energia entre as bandas de valência e condução, nenhuma das quais é alterada pela aplicação da tensão, a corrente térmica não mu-

dará. Contudo, a corrente de recombinação será diminuída por um fator importante porque a barreira de potencial tendo aumentado, somente os pouquíssimos elétrons, muito afastados na extremidade exponencial decrescente da distribuição de Fermi da banda de condução da região n, terão chance de se mover para a banda de condução da região p. O efeito resultante será um pequeno fluxo de elétrons na direção da região p à região n, devido à corrente térmica não compensada. É óbvio que este fluxo de elétrons se dá no sentido esperado pela aplicação da tensão. Trata-se da pequena corrente de *polarização reversa* indicada pelas flechas embaixo da figura 13-16.

Produz-se na junção retificadora uma *polarização direta* pela aplicação de uma tensão positiva à região p e de uma tensão negativa à região n. Isso diminui a altura da barreira de potencial elétrico entre as duas regiões. Novamente, não há um efeito significativo na corrente térmica, mas a corrente de recombinação aumenta por um fator importante. Repentinamente, os muito mais numerosos elétrons que se encontram próximos de $\mathcal{E}_F$ na distribuição de Fermi da região n terão energia suficiente para atravessar a junção na direção da banda de condução da região p, porque a base dessa banda desceu em energia. Esses elétrons não respondem instantaneamente à aplicação da polarização direta porque eles difundem na região p de maneira análoga a moléculas de um gás que difundem numa região de menor densidade tornada repentinamente accessível a elas. A corrente eletrônica resultante num retificador polarizado diretamente flui na direção da corrente de recombinação, como aparece indicado na parte inferior da figura 13-6. A junção constitui um retificador porque, para uma mesma tensão de polarização, a intensidade da corrente de polarização direta é muito maior do que a intensidade da corrente de polarização reversa. A razão disso vem de que a corrente de polarização reversa é limitada pelo pequeno valor da corrente térmica, enquanto que a corrente de polarização direta torna-se muito grande quando a altura da barreira de potencial eletrônico é diminuída pelo aumento da polarização direta. A resistência ao fluxo de corrente na polarização reversa é maior do que a resistência na polarização direta por um fator tipicamente de quatro ou cinco ordens de grandeza. Observe que nossa argumentação foi desenvolvida em termos de fluxo de elétrons. Poderia, no entanto, ter sido feita em termos de fluxo de buracos. Ambos os processos ocorrem simultaneamente e provocam as mesmas propriedades retificadoras da junção.

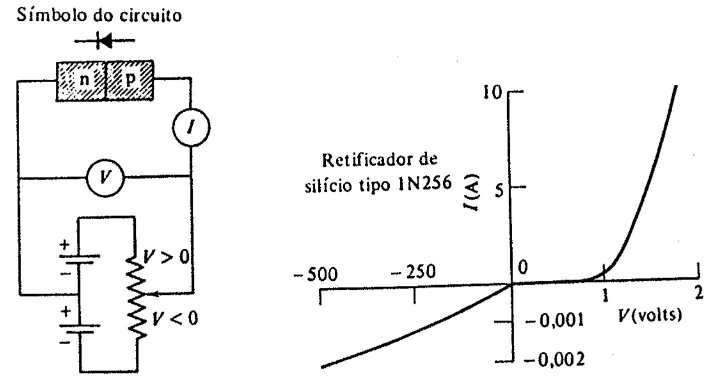


FIGURA 13-17. *À esquerda*: Circuito no qual é possível variar a tensão através da junção p-n. A tensão é considerada positiva quando o lado p está num potencial mais elevado. *À direita*: Corrente através da junção em função da tensão aplicada. Observe que foram utilizadas escalas muito diferentes para as regiões da curva correspondentes à polarização direta e reversa.

Um retificador semicondutor tem várias vantagens sobre um diodo retificador a válvula, incluindo maior tempo de vida e tamanho muito menor. Como o diodo, a junção *p-n* é um elemento não-ohmico, a relação corrente-tensão sendo não linear, como aparece na figura 13-17. Contrariamente a uma válvula, entretanto, não é necessário um filamento consumidor de potência num dispositivo semicondutor, de modo que sua eficiência é maior.

Um *transistor* pode ser considerado como uma combinação de duas junções semicondutoras retificadoras, como *p-n-p* ou *n-p-n*. Na figura 13-18 aparece um circuito que apresenta um comportamento de transistor. As regiões *n-p-n* são denominadas *emissor, base* e *coletor*, respectivamente. A conexão emissor-base é polarizada diretamente, sendo então pequena a resistência ao fluxo de corrente nessa parte do circuito. A conexão base-coletor é polarizada inversamente, havendo então uma resistência mais alta ao fluxo de corrente nessa parte do circuito. Entretanto, quando se aplica uma tensão no circuito do emissor de forma a estabelecer uma corrente, os elétrons que chegam à região da base (que é fina e de menor condutividade do que o emissor) são atraídos pela diferença de potencial entre a base e o coletor. Haverá, portanto, uma corrente no circuito do coletor. (Como o emissor tem uma condutividade mais alta do que a base, a

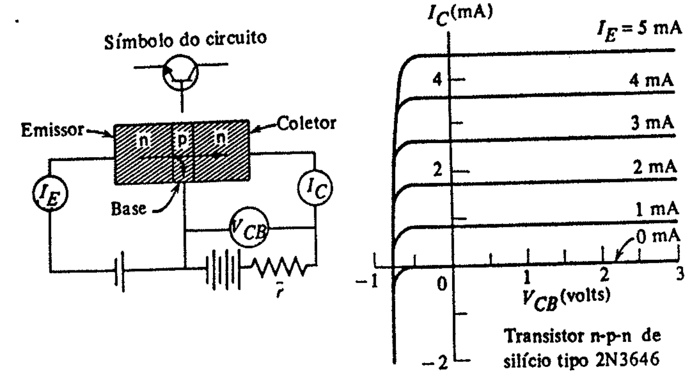


FIGURA 13-18. *À esquerda*: Circuito no qual um transistor *n-p-n* funciona como um amplificador de potência. Os elétrons fluem na direção indicada pela flecha, do emissor ao coletor. *À direita*: Curvas características de um transistor funcionando como um amplificador de potência.

maioria da corrente através da junção emissor-base é transportada por elétrons que se deslocam do emissor para a base e não por buracos movendo-se da base para o emissor.)

A idéia básica da ação do transistor é que a corrente do circuito emissor controla a corrente do circuito coletor. Mais de 90% da corrente que atravessa o emissor passa através do coletor, de modo que as correntes são de intensidades semelhantes. Porém, a tensão através da conexão base-coletor pode ser muito maior do que a que existe na conexão emissor-base, porque a primeira é polarizada inversamente e conseqüentemente a potência de saída no circuito do coletor pode ser muito maior do que a potência de entrada no circuito do emissor. O transistor atua portanto como um amplificador de potência. Curvas características de corrente contra tensão aparecem na figura 13-18. Outros tipos de circuito fazem do transistor dispositivos tanto de amplificação de corrente como amplificação de tensão.

Um *diodo túnel* é um dispositivo semicondutor que utiliza o fenômeno de penetração de barreira de potencial discutido na seção 6-5. Trata-se de uma junção *p-n* feita com semicondutores com altas concentrações de impurezas. Na figura 13-19a aparece o gráfico da energia do elétron através de uma junção não polarizada. As bandas são semelhantes às mostradas na figura 13-16, exceto que (1) com uma maior concentração de impurezas a junção é mais estreita pois um menor comprimento do semicondutor contém portadores de carga suficientes para produzir a camada dipolar requerida através da junção e (2) os níveis doadores e aceitadores, nos materiais de tipo n e p, não são estreitos e sim bandas largas que se sobrepõem às bandas de valência e condução, já que os doadores, bem como os aceitadores, estão tão próximos que interagem. A energia de Fermi sobe para dentro da banda de condução, no lado n, e desce para dentro da banda de valência, no lado p.

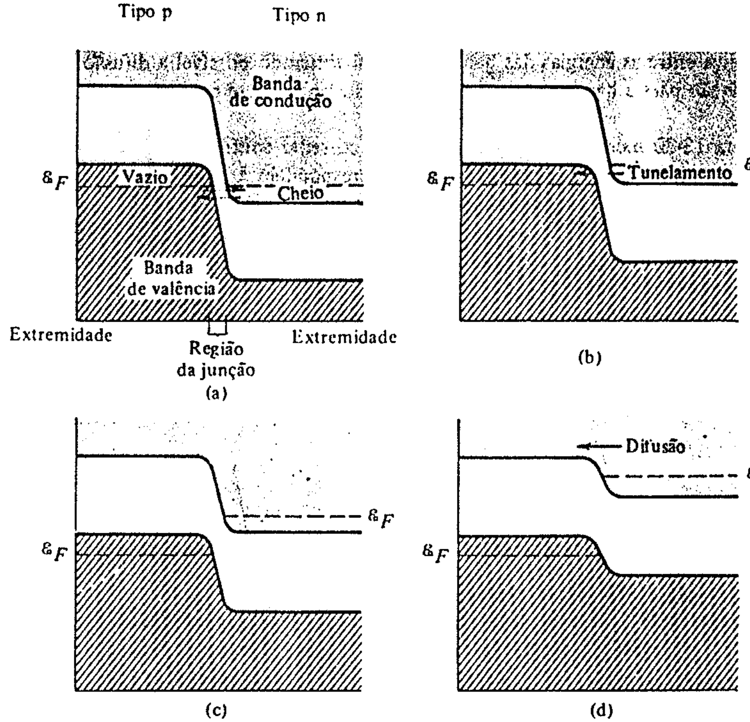


FIGURA 13-19. Diagramas de níveis de energia eletrônicos das regiões tipo p e n de uma junção diodo túnel. Em (a) o diodo não está polarizado. Em (b) uma pequena tensão é aplicada nas extremidades do dispositivo, com a extremidade de tipo p positiva. Em (c) e (d) a tensão é aumentada progressivamente. As flechas indicam o fluxo de elétrons através da junção entre as duas regiões.

Como a junção é estreita ($\simeq 10^{-8}$ m), os elétrons podem atravessar a banda proibida na junção por um processo, em todos os aspectos idênticos ao de penetração de barreira de potencial. Por exemplo, a autofunção que descreve um elétron que "tunela" através de uma banda proibida tem a mesma forma exponencial de um elétron que "tunela" através de uma barreira. No equilíbrio, como aparece na figura 13-19a, a taxa de "tunelamento" de elétrons através da barreira é a mesma em ambos os sentidos.

Se entretanto uma pequena tensão externa for aplicada nas extremidades da junção com

polarização direta, o "tunelamento" de elétrons do lado n para o lado p vai aumentar, porque existem estados de energia permitida vazios no lado p da banda de valência, enquanto que diminuirá o "tunelamento" de elétrons no outro sentido. Haverá, portanto, um fluxo resultante através da junção, como aparece na figura 13-19b. À medida que a tensão aplicada for aumentando, a corrente resultante começará a diminuir porque o número de estados vazios disponíveis para o "tunelamento" dos elétrons diminuirá. Na figura 13-19c a corrente resultante está reduzida a quase zero porque os elétrons do material de tipo n não encontram estados de energia permitida para onde fluir. Com tensões aplicadas ainda mais altas, a corrente de elétrons torna-se a de uma junção *p-n* normal. Isto é, os elétrons atravessam a junção, sem "tunelar" indo para estados de energia permitida na banda de condução do material de tipo p. Isto ocorre porque a diferença entre as energias das bandas diminui tornando possível a difusão dos elétrons através da junção para a banda de condução da região tipo p. Este processo está indicado na figura 13-19d.

A figura 13-20 mostra a curva característica corrente contra tensão de um diodo túnel típico. As letras identificando pontos da curva correspondem às quatro tensões aplicadas da figura anterior. Na região entre os pontos b e c, a inclinação da curva, dI/dV, é negativa e o diodo túnel tem uma resistência *negativa*, a corrente diminuindo com uma tensão aplicada crescente. Este comportamento faz do diodo túnel um elemento particularmente útil nos circuitos de comutação de computadores.

A maior vantagem do diodo túnel é seu tempo de resposta extremamente rápido quando operando na região de a a c. O fluxo de corrente em outros tipos de diodos semicondutores e transistores depende sempre de processos de difusão. Como a rapidez da difusão não pode

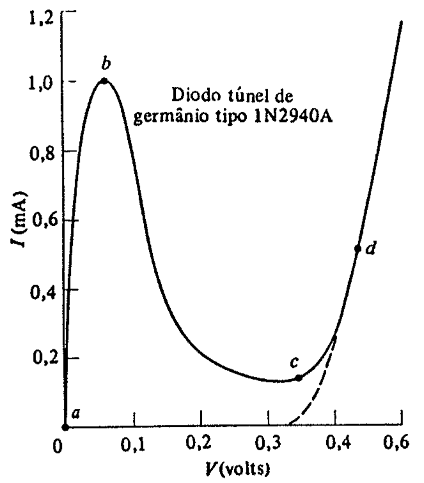


FIGURA 13-20. Fluxo de corrente através de um diodo túnel em função da diferença de potencial aplicada. Os pontos identificados por letras correspondem às quatro tensões aplicadas da figura 13-19. Note que a resistência do diodo é negativa para tensões aplicadas entre b e c. A curva tracejada indica a corrente característica quando não existe "tunelamento" – como no caso de uma junção retificadora de germânio comum.

mudar mais rapidamente do que a distribuição de portadores de carga, estes dispositivos têm

respostas relativamente lentas (mais lentas do que as válvulas) e é difícil utilizá-los em freqüências altas. A rapidez de "tunelamento" pode variar entretanto tão rapidamente quanto é possível mudar a energia das bandas pela aplicação da tensão e isto é uma limitação muito menos séria. Tem-se utilizado diodos túneis como osciladores com freqüências superiores a 10^{11} Hz e em circuitos comutadores que operam em tempos menores do que 10^{-9} s.

QUESTÕES

1. No texto, o estado sólido é comparado com o estado gasoso em termos das interações atômicas (ou moleculares). Como você caracterizaria o estado líquido dentro desse prisma?

2. Explique a afirmação segundo a qual o princípio de exclusão impede que os sólidos possam colapsar atingindo um volume nulo.

3. Existe uma analogia entre o desdobramento de um nível de energia quando dois átomos são aproximados para formar uma molécula e o desdobramento das freqüências de ressonância quando dois circuitos elétricos ressonantes são acoplados? Por quê?

4. Diz-se freqüentemente que um cristal é uma molécula gigante. Explique essa afirmação. Podemos considerar uma molécula diatômica como um pequeno sólido?

5. Por que a ligação metálica ocorre geralmente com átomos que possuem um número pequeno de elétrons de valência?

6. Por que, apesar da grande semelhança das estruturas eletrônicas, o lítio é um metal enquanto que o hidrogênio é um sólido molecular?

7. Explique por que a ligação metálica produz um empilhamento compacto de átomos. Isto é, explique por que a menor energia na ligação metálica corresponde a uma maior densidade de átomos.

8. Por que os sólidos metálicos são na maioria das vezes opacos, os sólidos covalentes algumas vezes opacos e os sólidos iônicos raramente opacos à radiação visível?

9. Dos quatro tipos de ligações em sólidos discutidos no texto, qual (ou quais) tem maior chance de produzir um isolante? Um condutor? Um semicondutor?

10. Justifique a afirmação segundo a qual (13-1a) preenche a condição de que um material obedece à lei de Ohm.

11. Quais mecanismos explicam a resistividade elétrica comum dos metais? Quais dentre eles dependem da temperatura?

12. Como contribuem os elétrons à condutividade térmica? São eles melhores portadores de energia térmica do que as vibrações da rede?

13. Explique por que a condutividade elétrica dos materiais varia de um fator 10^{24} enquanto que a condutividade térmica varia somente por um fator de 10^{8}.

14. Explique por que consideramos o preenchimento seqüencial dos buracos por elétrons como equivalente a uma corrente positiva. Poderia este processo ser alternativamente considerado como uma corrente de elétrons?

15. Como se relaciona o resultado do exemplo 13-2, referente à fração de elétrons de condução que são excitados termicamente, com o calor específico de metais a temperaturas altas?

16. O exemplo 13-2 mostra que somente $\Delta\mathcal{N}/\mathcal{N}$ dos elétrons livres participa da condução de eletricidade, enquanto que outras experiências, como o efeito Hall, indicam que todos os $\mathcal{N}$ elétrons participam. Explique.

17. Explique por que uma massa efetiva negativa não leva à violação da lei de Newton do movimento.

18. Como se relaciona a transparência ótica de um semicondutor com o intervalo de energia proibida?

19. Além de arsênico e antimônio, que outros elementos podem ser usados como impurezas no germânio para formar um semicondutor de tipo *n*? Além do gálio e índio, que outros elementos podem ser usados para formar um semicondutor de tipo *p*?

20. A condutividade de um semicondutor pode ser afetada por bombardeio de elétrons? Pelo bombardeio de outras partículas?

21. Qual o efeito de um campo elétrico aplicado num isolante?

22. Experimentalmente a adição de impurezas num metal aumenta sua resistividade enquanto que a adição de impurezas num semicondutor diminui sua resistividade. Explique. Entretanto, muitos isolantes não são muito puros. Por que as impurezas não afetam a resistividade dos isolantes?

23. Quais as propriedades dos sólidos que são pouco afetadas pela presença de pequenas quantidades de impurezas químicas? Quais as que são fortemente afetadas?

24. Dê um argumento, semelhante ao dado no texto para um semicondutor do tipo *n*, para explicar a variação de $\mathcal{E}_F$ com T num semicondutor do tipo *p*.

25. Explique por que as curvas da energia de Fermi em função da temperatura diferem para diferentes concentrações de impurezas, como está mostrado na figura 13-15.

26. Explique por que a região de transição de uma junção é mais estreita num diodo semicondutor quando a dopagem é grande do que quando ela é pequena.

27. Refaça a discussão sobre a operação de uma junção *p-n* retificadora em termos do fluxo de buracos.

PROBLEMAS

1. Na figura 13-21, ilustramos de forma esquemática quatro distribuições de densidade de carga de elétrons de valência em função da posição dos átomos, íons ou moléculas (que aparecem como pontos na parte inferior da figura). Para cada distribuição (a), (b), (c) e (d) qual tipo de ligação num sólido é mais condizente?

2. Cada elemento da linha da tabela periódica que vai do lítio ao néon possui uma forma sólida (alguns a temperaturas muito baixas). Sólidos também são formados por certos compostos de dois elementos dessa linha. Descreva para todos esses sólidos a ligação e diga se o sólido será um metal, um semicondutor ou um isolante.

3. Descreva a ligação dos sólidos formados por um só elemento da coluna da tabela periódica que vai do carbono ao chumbo e diga se o sólido é um metal, um semicondutor ou um isolante.

4. Determine o tipo de ligação em cada um dos sólidos descritos abaixo. (a) O sólido reflete a luz no visível; a resistividade elétrica aumenta com a temperatura; ponto de fusão abaixo de 1000° C. (b) Reflete a luz no visível; a resistividade elétrica diminui quando a

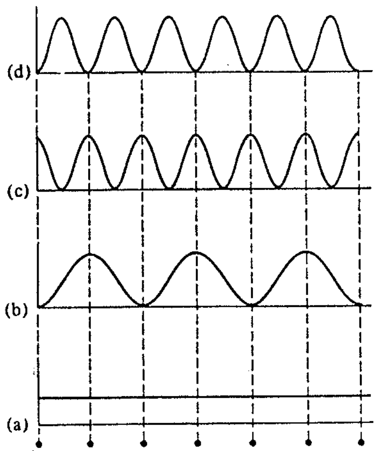


FIGURA 13-21. Densidades de carga dos elétrons de valência em quatro sólidos considerados no problema 1.

temperatura aumenta; ponto de fusão acima de 1000° C. (c) Transmite a luz no visível; só conduz eletricidade a temperaturas altas. (d) Transmite a luz no visível; não conduz eletricidade em nenhuma temperatura. (e) Transmite a luz no visível; ponto de fusão muito baixo.

5. O campo elétrico **E** produzido num ponto **r** por um dipolo elétrico **p** é dado por

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{\mathbf{p}}{r^3} - 3\frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}}{r^5}\mathbf{r}\right)$$

estando o dipolo na origem das coordenadas. (a) Uma molécula com momento de dipolo elétrico **p** induzirá um momento de dipolo elétrico **p**′ numa molécula vizinha, onde $\mathbf{p}' = \alpha\mathbf{E}$, α sendo a polarizabilidade desta molécula vizinha. Mostre que a energia potencial mútua dos dipolos que interagem é

$$V = -\mathbf{p}'\cdot\mathbf{E} = -\frac{\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2}(1 + 3\cos^2\theta)\frac{p^2}{r^6}$$

sendo θ o ângulo entre **r** e **p**. (b) Mostre que a força é atrativa e varia como r^{-7}.

6. Determine a ordem de grandeza do campo elétrico necessário para tornar livres os elétrons das camadas completas dos íons em sólidos iônicos (Sugestão: Considere a energia de ligação de um elétron e as dimensões aproximadas de um íon.)

7. Determine a região do espectro eletromagnético onde cristais de Si, Ge, CdS, KCl e Cu tornam-se opacos. As larguras da região proibida $\mathcal{E}_g$ são respectivamente Si = 1,14 eV; Ge = 0,67 eV; CdS = 2,42 eV; KCl = 7,6 eV; Cu = 0 eV.

8. (a) Usando a física clássica mostre que a resistividade de um metal a temperaturas próximas da ambiente é proporcional à potência 3/2 da temperatura absoluta, em desacordo com a dependência linear observada experimentalmente. (Sugestão: Mostre que $\bar{v} \propto T^{1/2}$ e $\lambda \propto T^{-1}$.) (b) De que modo a aplicação das idéias da mecânica quântica e estatística quântica levam à dependência em temperatura correta da resistividade?

9. Compare os valores das (a) velocidade de arrastamento, (b) velocidade térmica e (c) velocidade correspondente à energia de Fermi, ou *velocidade de Fermi*, dos elétrons do cobre à temperatura ambiente. (Sugestão: Use a tabela 11-2. Uma corrente de 5 A pode ser facilmente transportada num fio de cobre de 0,1 cm de diâmetro.)

10. Calcule o número de elétrons por átomo de alumínio que conduzem eletricidade, a partir do valor de $-0{,}3 \times 10^{-10}$ m³/C do coeficiente de Hall. A densidade do alumínio vale $2{,}7 \times 10^3$ kg/m³. O que sugere este resultado sobre a estrutura de bandas do alumínio?

11. (a) Mostre que o coeficiente de Hall para um semicondutor em que a condução é feita por elétrons e buracos é dado por $(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)/e(p\mu_p + n\mu_n)^2$. (b) Se num dado semicondutor não existe efeito Hall, qual a fração da corrente cujos portadores são buracos?

12. O cobre é um metal monovalente cuja densidade vale 8 g/cm³ e o peso atômico 64. (a) Calcule a energia de Fermi em eV a 0 K. (b) Faça uma estimativa da largura da banda de condução.

13. (a) Calcule a energia de Fermi de uma liga constituída por 10% de zinco (que é divalente) em cobre supondo que a liga tem o mesmo espaçamento interatômico e estrutura do Cu. (b) Como se compara a largura da banda de condução da liga em relação ao cobre?

14. Faça uma estimativa da largura da banda de condução de um metal cujo espaçamento internuclear tem o valor típico de $3{,}5 \times 10^{-10}$ m.

15. A *temperatura de Fermi* é definida por $T_F = \mathcal{E}_F/k$. (a) Usando a tabela 11-2, calcule a temperatura de Fermi do sódio. (b) Qual a conseqüência disto sobre a aplicabilidade de considerações clássicas a um metal à temperatura ambiente? (c) E sobre a densidade dos elétrons de condução num metal à temperatura ambiente?

16. A energia de Fermi do lítio é 4,72 eV. (a) Calcule a velocidade de Fermi. (b) Calcule o comprimento de onda de de Broglie de um elétron que se move com a velocidade de Fermi e o compare com o espaçamento interatômico.

17. Calcule a razão aproximada entre o calor específico eletrônico e o calor específico da rede do lítio à temperatura ambiente. (Sugestão: Use os resultados do exemplo 13-2 justificando este procedimento.)

18. (a) Mostre que o efeito de uma periodicidade da rede a sobre potenciais periódicos cujas soluções são funções de Bloch é modular a solução de elétron livre de forma que $\psi(x + a) = \psi(x)e^{ika}$. (b) Mostre que $e^{ika} = -1$ nos limites da zona de Brillouin. Comente o significado desse resultado.

19. A que temperatura o número de elétrons de condução será superior por um fator 20 ao número destes elétrons à temperatura ambiente? A largura da banda proibida vale 0,67 eV.

20. (a) Mostre que o número de elétrons por unidade de volume na banda de condução de um semicondutor intrínseco é dado por $\mathcal{N}_c e^{-(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_F)/kT}$, onde $\mathcal{N}_c = 2(2\pi mkT)^{3/2}/h^3$; e $\mathcal{E}_c$ é a energia da base da banda de condução. (b) Mostre que o número de buracos por unidade de volume na banda de valência de um semicondutor intrínseco é dado por $\mathcal{N}_v e^{-(\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_v)/kT}$, onde $\mathcal{N}_v = 2(2\pi mkT)^{3/2}/h^3$, e $\mathcal{E}_v$ a energia do topo da banda de valência.

21. Use as expressões do número de elétrons na banda de condução e do número de buracos da banda de valência, dadas no problema 20, e a neutralidade da carga para determinar a posição da energia de Fermi de um semicondutor intrínseco.

22. Mostre que o produto do número de buracos na banda de valência pelo número de elétrons na banda de condução depende somente da temperatura e da largura da banda proibida. (b) Mostre que a condutividade σ de um semicondutor intrínseco pode ser usada para medir esta largura calculando-se $\ln\sigma$.

23. Escreva expressões exatas para $\mathcal{N}_d^+$ e $\mathcal{N}_d^0$, concentrações de doadores ionizados e neutros, respectivamente, num semicondutor dopado a uma concentração $\mathcal{N}_d$.

24. (a) A posição da energia de Fermi num semicondutor dopado pode ser determinada pela condição de neutralidade de carga: $\mathcal{N}_n + \mathcal{N}_a^- = \mathcal{N}_p + \mathcal{N}_d^+$, onde $\mathcal{N}_n$ é o número de elétrons na banda de condução, $\mathcal{N}_a^-$ é o número de aceitadores ionizados, $\mathcal{N}_p$ o número de buracos na banda de valência e $\mathcal{N}_d^+$ o número de doadores ionizados. Supondo $\mathcal{N}_a^- = 0$, e

$\mathcal{N}_n \gg \mathcal{N}_p$ mostre que a neutralidade de carga leva a uma equação quadrática em $e^{\mathcal{E}_F/kT}$ cuja solução é

$$e^{\mathcal{E}_F/kT} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4\dfrac{\mathcal{N}_d}{\mathcal{N}_c}e^{(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_d)/kT}}}{2e^{-\mathcal{E}_d/kT}}$$

onde $\mathcal{E}_c$ é a energia da base da banda de condução e $\mathcal{E}_d$ é o nível de energia do doador. (b) Esta equação é solúvel em dois casos limites. Um deles é

$$4\frac{\mathcal{N}_d}{\mathcal{N}_c}e^{(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_d)/kT} \ll 1$$

Isto significa que $\mathcal{N}_d$ é pequeno ou que T é grande. Use a expansão binominal da raiz quadrada para mostrar que $\mathcal{N}_n = \mathcal{N}_d$ e que $\mathcal{E}_F = \mathcal{E}_c + kT\ln(\mathcal{N}_d/\mathcal{N}_c)$. Esta é a região de *exaustão*. Todos os doadores estão ionizados mas nenhum elétron foi excitado a partir da banda de valência. (c) No outro limite

$$4\frac{\mathcal{N}_d}{\mathcal{N}_c}e^{(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_d)/kT} \gg 1$$

Aqui ou $\mathcal{N}_d$ é grande ou T é pequeno. Mostre que

$$\mathcal{N}_n = \sqrt{\mathcal{N}_d\mathcal{N}_c}\,e^{-(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_d)/2kT}$$

e

$$\mathcal{E}_F = \frac{\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_d}{2} + \frac{kT}{2}\ln\frac{\mathcal{N}_d}{\mathcal{N}_c}$$

Esta é a região *extrínseca*. Aqui os doadores estão sendo ionizados.

25. Faça um diagrama de níveis de energia como o da figura 13-16 para um transistor *n-p-n* e descreva o funcionamento como amplificador de potência do transistor a partir do diagrama.

26. A corrente que flui numa junção *p-n* é proporcional ao número de elétrons na banda de condução. (a) Mostre que para uma junção *p-n* não polarizada a corrente da região *p* para a região *n* é proporcional a $e^{-(\mathcal{E}_g - \mathcal{E}_F)/kT}$ e que é igual à corrente da região *n* para a região *p*, de modo que não há um fluxo resultante. (b) Mostre que quando um potencial polarizador V é aplicado o fluxo resultante de carga por unidade de área da junção é proporcional a

$$e^{-(\mathcal{E}_g - \mathcal{E}_F)/kT}\left(e^{eV/kT} - 1\right)$$

onde eV é positivo para uma polarização direta e negativo para uma polarização reversa.

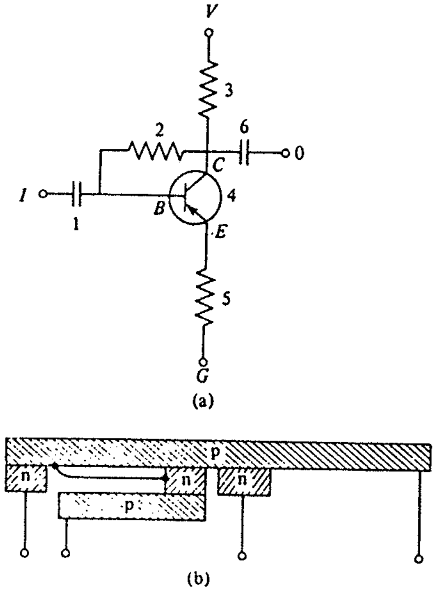


FIGURA 13-22. Circuito integrado considerado no problema 27.

27. Uma junção p-n é uma camada dupla de cargas opostas separadas por uma pequena distância e tem propriedades de capacitância. A resistividade de um semicondutor pode ser controlada pela dopagem. Conseqüentemente os elementos do circuito transistor da figura 13-22a podem ser construídos com um semicondutor p-n-p com depósitos de camadas apropriadas, como aparece na figura 13-22b. Isso constitui um circuito integrado. Identifique as partes apropriadas da figura 13-22b com os números e letras correspondentes da figura 13-22a.

14

Sólidos-Propriedades Supercondutoras e Magnéticas

14

Sólidos-Propriedades Supercondutoras e Magnéticas

14-1 SUPERCONDUTIVIDADE

Pouco depois da descoberta do elétron, reconheceu-se que as altas condutividades elétrica e térmica dos metais deveriam ser atribuídas ao movimento dos elétrons no metal. As teorias clássicas da condução metálica tratavam esses elétrons como um gás de partículas independentes dentro do metal colidindo com as imperfeições da rede. Utilizando os métodos da teoria cinética clássica, vários fatos experimentais ligados às condutividades elétrica e térmica podiam ser explicados. Com o advento da mecânica quântica, tornou-se possível levar em conta a natureza ondulatória dos elétrons e o princípio de exclusão. Vários outros fenômenos não explicados até então tornaram-se claros. A necessidade da utilização da distribuição de Fermi para os elétrons livres, por exemplo, levou à compreensão da contribuição eletrônica ao calor específico dos sólidos. A subseqüente aplicação das idéias ondulatórias levou à quantização da energia em níveis e a teoria de bandas em sólidos, que explica a vasta gama de condutividade observada nos sólidos comuns. A aproximação do modelo do elétron livre promedia as variações das interações dos elétrons entre si e com os íons da rede e pode explicar a resistência ao fluxo de elétrons em condições normais. A maior falha desse modelo de partículas independentes, porém, é sua incapacidade de explicar a supercondutividade. Para compreender este fenômeno é necessário levar em conta o comportamento coletivo dos elétrons e íons, os chamados *efeitos de muitos corpos*, dos sólidos. Vamos então estudar a supercondutividade.

Como vimos, muitos fatores contribuem para a resistividade elétrica de um sólido. Os elétrons são espalhados pelas imperfeições da rede devido a defeitos estruturais ou impurezas num cristal. Além disso, existem vibrações da rede de íons em modos normais que constituem algo como ondas de som percorrendo o sólido; denominamos tais ondas de *fônons*. Quanto mais alta for a temperatura, maior será o número de fônons presentes. A existência de interações elétron-fônon espalha os elétrons de condução e acarreta uma outra fonte de resistência. A resistência elétrica de um sólido deve, portanto, decrescer com a temperatura, embora deva existir, mesmo no zero absoluto, uma resistência residual devido a imperfeições da rede cristalina. Parece portanto notável que a *resistência elétrica de alguns sólidos desapareça completamente a temperaturas suficientemente baixas*.

Em 1911, Kammerlingh-Onnes descobriu que a resistência elétrica do mercúrio sólido

cai para um valor incomensuravelmente pequeno quando resfriado abaixo de uma certa temperatura, denominada *temperatura crítica* T_c. O mercúrio passa de um estado normal a um estado *supercondutor*, quando a temperatura cai abaixo de $T_c = 4{,}2\,K$. Desde então, vários outros elementos, compostos e ligas mostraram ser supercondutores com temperaturas críticas de até 23 K. Nem todos os materiais, porém, apresentam a propriedade de supercondutividade. A figura 14-1 mostra a resistividade, a temperaturas muito baixas, de um supercondutor – estanho – e um não supercondutor – prata. Num supercondutor podem circular correntes que persistem durante anos sem que se possa detectar seus decaimentos.

Em 1933, Meissner e Oschenfeld descobriram que se uma substância supercondutora for resfriada abaixo de sua temperatura crítica na presença de um campo magnético aplicado, ela expulsa todo e qualquer fluxo magnético de seu interior. Se o campo for aplicado depois que a abundância já se encontre abaixo de sua temperatura crítica, o fluxo magnético é excluido

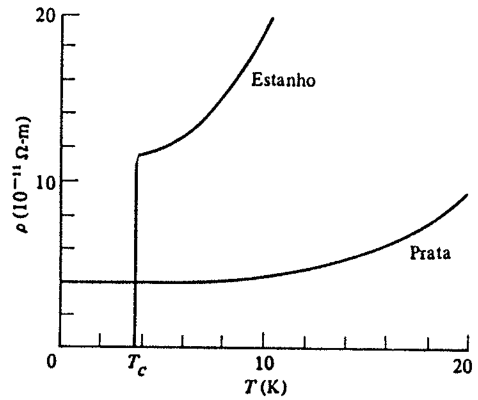


FIGURA 14-1. Gráfico da resistividade ρ contra temperatura T, evidenciando a brusca queda a zero, à temperatura T_c, para o supercondutor e a resistividade finita de um metal normal, no zero absoluto.

do supercondutor. Um supercondutor age, portanto, como um material diamagnético perfeito. Ambos os *efeitos Meissner* estão ilustrados na figura 14-2. Segundo a lei de Lenz, quando varia o fluxo magnético através de um circuito, aparece uma corrente induzida numa direção tal que se oponha a essa variação de fluxo. Num átomo *diamagnético*, os elétrons orbitais modificam seu movimento de rotação de modo a produzir um momento magnético resultante oposto ao campo magnético aplicado. Analogamente, podemos dizer que um campo magnético não penetra no interior de uma substância supercondutora, porque num supercondutor os elétrons de condução, cujos movimentos são tão desimpedidos quanto num átomo, ajustam seus deslocamentos de maneira a produzir um campo magnético oposto. Dentro desse prisma, o supercondutor como um todo comporta-se como um único átomo diamagnético. Assim, as duas características principais dos supercondutores, explicitamente a exclusão do fluxo magnético e a ausência de resistência a um fluxo de corrente, estão relacionadas entre si. É necessário haver uma corrente persistente (sem resistência) para manter a exclusão do fluxo, enquanto estiver ligado o campo magnético.

A figura 14-3 mostra uma fotografia de uma levitação supercondutora. Se um pequeno ímã permanente for colocado sobre uma superfície perfeitamente supercondutora, flutuará. Se o ímã for colocado sobre a superfície que é posteriormente tornada supercondutora (abaixando sua temperatura), subirá e flutuará. Uma força repulsiva suficientemente grande para compensar o peso do ímã aparece entre o ímã e o supercondutor diamagnético, porque o material supercondutor expulsa as linhas de fluxo magnético associadas ao ímã. Estudos de engenharia aprofundados indicam a factibilidade da utilização desse fenômeno para fornecer suportes extremamente suaves para trens de passageiros de alta velocidade.

Observa-se que se o campo externo aumentar além de um certo valor limite, denominado *campo crítico* H_c, o metal deixa de ser supercondutor, passando ao estado normal. O valor desse campo crítico depende, para um dado material, da temperatura, como aparece no gráfico da figura 14-4 estabelecido para o chumbo. Conseqüentemente, quando o campo magnético

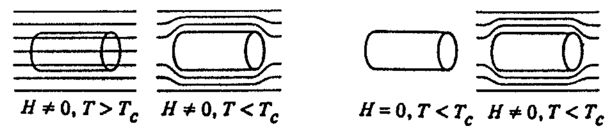


FIGURA 14-2. *À esquerda*: Uma ilustração esquemática da expulsão do fluxo. *À direita*: A exclusão do fluxo magnético de um supercondutor. Ambos são denominados *efeito Meissner*.

externo aumenta, a temperatura crítica diminui até que para $H > H_c$ (0 K) não exista supercondutividade para o material a nenhuma temperatura. Podemos entender esse fenômeno da seguinte forma. Suponha que, a uma dada temperatura abaixo de T_c, ligamos o campo magnético; o supercondutor vai reagir de forma a excluir esse campo (efeito Meissner). A

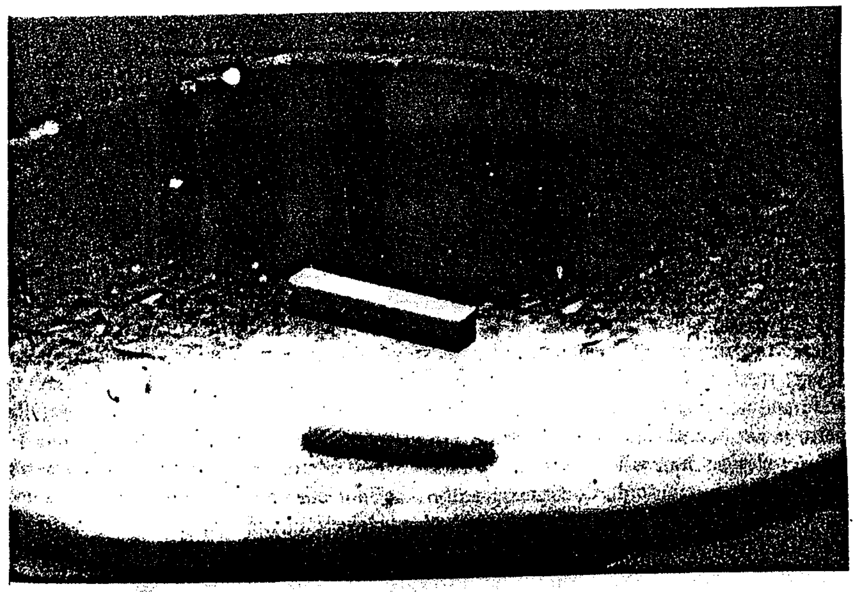


FIGURA 14-3. Um ímã permanente flutuando sobre uma superfície supercondutora.

diminuição da energia do campo magnético vai ser compensada pelo aumento da energia dos elétrons que produzem a corrente supercondutora. À medida que a intensidade do campo magnético externo for aumentando, a energia adquirida pelo supercondutor também cresce. Para o valor crítico do campo, H_c, a energia do estado supercondutor torna-se superior à energia do estado normal e o material volta ao estado normal.

Evidências de que as vibrações da rede desempenham um papel importante no fenômeno de supercondutividade apareceram em 1950, quando a experiência revelou que a temperatura crítica de cristais feitos com isótopos diferentes do mesmo elemento depende da massa isotópica. Essa dependência, dada por

$$M^{1/2} T_c = \text{const} \tag{14-1}$$

onde M é a massa isotópica média do sólido, é denominada *efeito isotópico*. Essa relação mostra que a temperatura crítica cai a zero (isto é, inexistência de supercondutividade) se não existirem vibrações da rede (quando $M \to \infty$). A importância das vibrações da rede sugere que uma interação elétron-fônon seja responsável pela supercondutividade. Não será mais possível desprezar as interações que não foram levadas em consideração no modelo de partículas independentes utilizado nos sólidos, as interações elétron-fônon e elétron-elétron, se quisermos obter uma explicação teórica para a supercondutividade. Em 1957, Bardeen, Cooper e Schrieffer propuseram uma teoria microscópica detalhada, conhecida agora como a *teoria BCS*, onde essas interações foram incluídas. As previsões da teoria BCS estão em excelente acordo com os resultados experimentais. Vamos mostrar aqui uma descrição qualitativa desta teoria.

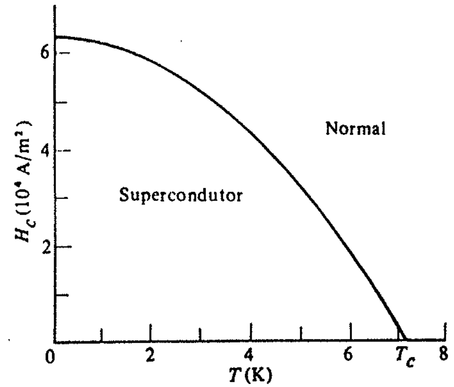


FIGURA 14-4. Variação com a temperatura do campo crítico H_c para o chumbo. Observe que H_c é nulo quando a temperatura T é igual à temperatura crítica T_c.

Um elétron num sólido passando próximo a íons adjacentes da rede atuará sobre os mesmos através da interação de Coulomb, transferindo momento aos mesmos e fazendo com que se movam ligeiramente juntos. Devido às propriedades elásticas da rede, essa região, de maior densidade de carga positiva, irá então se propagar como uma onda, portadora de momento, através da rede. O elétron emitiu um fônon! O momento levado pelo fônon foi fornecido pelo elétron, cujo momento variou no instante da emissão do fônon. Se um segundo elétron passa em seguida próximo da região de maior densidade de carga, que está se movendo, sofrerá uma interação de Coulomb atrativa e, conseqüentemente, poderá absorver todo o momento carregado por ela. Isto é, o segundo elétron pode absorver o fônon, e conseqüentemente absorver o momento fornecido pelo primeiro elétron. O efeito resultante é a troca de momento entre os dois elétrons e portanto a existência de uma interação entre eles. Embora tenha sido uma interação em dois estágios, envolvendo um fônon como intermediário, houve certamente uma interação entre os dois elétrons. Além do mais foi uma interação *atrativa*, já que o elétron envolvido em cada um dos dois estágios participou de uma interação atrativa. A teoria de BCS mostra que, em certas circunstâncias, a atração entre dois elétrons, devido a uma sucessão de troca de fônons, pode ser ligeiramente superior à repulsão que eles exercem diretamente entre si em conseqüência da interação de Coulomb (blindada) entre cargas idênticas. Os elétrons então estarão fracamente ligados e formarão o denominado *par de Cooper*. Veremos que os pares de Cooper são os responsáveis pela supercondutividade.

As condições para formação desses pares, em número suficientemente grande para permitir a supercondutividade, são (1) que a temperatura seja bastante baixa de modo que seja pequeno o número de fônons presentes devido à agitação térmica (eles inibem o processo ordenado envolvendo a supercondutividade); (2) que a interação entre um elétron e um fônon seja forte (de modo que uma substância que tem uma resistência elétrica relativamente fraca à temperatura ambiente, porque seus elétrons de condução interagem fracamente com as vibrações térmicas da rede, *não* será um candidato à supercondutividade, à baixa temperatura); (3) que o número de elétrons em estados situados logo abaixo da energia de Fermi seja grande (estes são os elétrons energeticamente capazes de formar pares de Cooper); (4) que os dois elétrons tenham spins "antiparalelos" (logo suas autofunções espaciais serão simétricas para uma troca de índices, o que significa que estarão suficientemente próximos para formar um par); (5) que, na ausência de um campo elétrico externo, os dois elétrons de um par tenham momentos lineares de mesmo módulo e de direções opostas (como veremos, isso facilitará a participação de maior número de elétrons na formação dos pares).

Como os pares de Cooper estão fracamente ligados, estão constantemente se desfazendo e se refazendo, freqüentemente com parceiros diferentes. Também devido a essa ligação fraca eles são bem delocalizados (no exemplo 14-2, determinaremos que a distância que separa os dois elétrons do par é da ordem de 10^4 Å). Assim, na região ocupada pelos elétrons de um par, existe muitos outros elétrons que também gostariam de participar no processo de emparelhamento. O sistema estará mais rigidamente ligado, e portanto mais estável, se eles puderem fazê-lo. O sistema consegue isso tendo momento linear total de cada par nulo, na ausência de campo elétrico aplicado. A discussão sobre a formação de um par mostra que o momento total de qualquer par é uma constante, já que o resultado final da troca de um fônon entre os dois elétrons é o de preservar o momento total do par. Se todos os pares tiverem o *mesmo* momento total constante, não haverá nenhuma inibição para o processo onde velhos pares se quebram para formar novos, já que qualquer par pode ser convertido em qualquer outro par por troca de fônons, e, assim, haverá um número máximo de pares. Esta conclusão é plausível a partir do raciocínio qualitativo que expusemos. Chega-se a ela através de cálculos quantitativos na teoria de BCS, que mostra que as funções de onda que descrevem os pares estão em fase e portanto, interferem construtivamente, produzindo uma grande probabilidade para formação de pares, quando estes têm todos o mesmo momento total. Na ausência de campos elétrico externo, considerações de simetria exigem obviamente que o valor comum do momento total do par seja nulo. Compreendemos então por que, em tais circunstâncias, os elétrons de cada par têm momento linear de mesmo módulo e de sentidos opostos. Vemos também que o estado fundamental do sistema é altamente ordenado, todos os pares da rede fazendo o mesmo no que diz respeito ao movimento de seus centros de massa. Esta ordem se estende sobre toda a rede, e não somente sobre a região ocupada pelo par, porque os pares são relativamente grandes e,

como existem muitos, há múltiplas superposições. A ordem se propaga através de regiões adjacentes que se superpõem.

Quando um campo elétrico externo é aplicado, os pares, que se comportam mais como partículas de carga eletrônica dupla, movem-se sobre a influência do campo. Mas fazem-no de forma a continuar a manter a ordem porque isto fará seu número ser máximo. Assim eles carregam uma corrente ao se moverem através da rede com todos os seus centros de massa se deslocando com exatamente o mesmo momento. O movimento de cada par estará então ligado ao movimento de todos os demais e, portanto, nenhum deles poderá estar envolvido em espalhamentos aleatórios produzidos pelas imperfeições da rede, que provocam a resistência elétrica a baixas temperaturas. Esta é a razão do sistema ser supercondutor.

É tentador considerar um par de Cooper como um bóson, pois ele contém dois férmions. Se isto pudesse ser feito, a supercondutividade seria simplesmente outro exemplo de condensação de Bose, como na superfluidez do hélio líquido. Isto é, seria um movimento totalmente correlacionado de um conjunto de bósons, todos no mesmo estado quântico, devido ao efeito do fator de aumento ou reforço de bósons $(1 + n)$, discutido no Capítulo 11. As teorias que precederam à teoria de BCS tentaram sem sucesso essa abordagem. A razão disso é que os elétrons individuais de cada par estão fracamente ligados ao par, o que também significa que o par ocupa uma região grande. Conseqüentemente, a autofunção do sistema de pares que se penetram deve levar em conta a troca de coordenadas de um elétron de um par por outro elétron de outro par, bem como a troca entre um par completo e outro. Na última troca a autofunção do sistema não mudará de sinal porque estarão sendo permutadas as coordenadas de dois férmions, mas na primeira a autofunção mudará de sinal pois está sendo trocada uma única coordenada de férmion. Os pares de Cooper, portanto, não são nem unicamente bosônicos (sem mudança de sinal) nem puramente fermiônicos (troca de sinal) em relação a todas as trocas de coordenadas que devem ser consideradas na autofunção. Num sistema de átomos de hélio fortemente ligados, o único tipo de troca de coordenadas que deve ser considerado é a troca da coordenada de um átomo pela de outro. Tal troca envolve um número par de trocas de coordenadas de férmions (cada átomo contém dois elétrons, dois prótons e dois nêutrons) de modo que a autofunção não muda de sinal e os átomos do sistema se comportam como bósons.

Segundo a teoria BCS, a energia de ligação de um par de Cooper, à temperatura do zero absoluto, é cerca de $3kT_c$. Quando a temperatura aumenta, a energia de ligação diminui e cai a zero quando a temperatura atinge a temperatura crítica, T_c. Acima de T_c um par de Cooper não está ligado.

Com uma interação ligante elétron-elétron, no zero absoluto, é energeticamente vantajoso para dois elétrons – cada um deles situado em estados a uma partícula logo abaixo da energia de Fermi, $\mathcal{E}_F$ – içarem-se até estados vazios logo acima de $\mathcal{E}_F$, onde podem não interagir para formar um par de Cooper. A energia necessária para levar os elétrons até os estados de uma partícula de maior energia é mais do que compensada pela diminuição da energia devido à formação do par de Cooper. Assim a distribuição de Fermi para temperatura zero em um supercondutor é instável, pois elétrons situados em estados num intervalo de energia kT_c abaixo da energia de Fermi abandonarão esses estados por outros de um intervalo análogo acima da energia de Fermi, onde constituirão pares de Cooper. O resultado é que a distribuição para $T = 0$ de estados ocupados em um supercondutor é semelhante à distribuição de Fermi para $T = T_c$ em um condutor normal. Os elétrons devem se encontrar acima de $\mathcal{E}_F$ para formar um par, porque só acima de $\mathcal{E}_F$ existe um número grande de estados vazios e estes devem ser disponíveis para receberem os dois elétrons de um par depois que tiverem mudado seus momentos, um pela emissão e outro pela absorção de um fônon.

Embora exista uma distribuição quase contínua de estados a uma partícula disponível para *cada elétron* num supercondutor à $T = 0$, a distribuição de estados disponíveis para o *sistema* não é nada contínua. No que diz respeito ao sistema, há um estado fundamental supercondutor e em seguida um *intervalo de energia proibido* de valor $\mathcal{E}_g$ onde não há nenhum estado e acima dele um conjunto de estados não-supercondutores*. A extensão do intervalo de energia proibido $\mathcal{E}_g$ é igual à energia de ligação do par de Cooper. O intervalo proibido ocorre porque se um elétron do sistema, de um estado a uma partícula na região de largura $\sim kT_c$ em torno de $\mathcal{E}_F$, absorve energia de alguma fonte, de modo a transitar de um estado a uma partícula para outro de energia diferindo de um infinitésimo da anterior, o par do qual ele era membro será quebrado e a energia de ligação do par será perdida pelo sistema. Assim a fonte deverá ser capaz de suprir uma energia igual à energia de ligação de um par, até que um elétron próximo de $\mathcal{E}_F$ possa fazer uma transição para o estado energeticamente mais próximo. (Uma energia ainda maior deverá ser fornecida para excitar um elétron situado bem abaixo de $\mathcal{E}_F$, embora ele não esteja num par, pois todos os estados próximos já estão populados.) Portanto, a energia mínima que pode ser aceita pelo sistema no estado fundamental, que é a energia do intervalo proibido, é a energia de ligação do par de Cooper. Os estados situados após o topo do intervalo proibido não são supercondutores, pois aí o sistema tem energia suficiente para que os pares estejam desfeitos.

A extensão do intervalo proibido à $T = 0$ é $\mathcal{E}_g \simeq 3kT_c$. À medida que a temperatura sobe, ele se estreita e se reduz a zero a $T = T_c$, quando os pares não mais estão ligados. A temperaturas abaixo de T_c, o estado fundamental supercondutor corresponde a um estado quântico em larga escala, no qual o movimento de todos os elétrons e íons é altamente correlacionado. É necessário a energia $\mathcal{E}_g$ do intervalo proibido para excitar o sistema até o próximo estado superior, que não é supercondutor, e essa energia é superior à disponível termicamente pelo sistema. Por exemplo, à $T = 0{,}1\,T_c$, o valor do intervalo proibido de energia é ainda cerca de $\mathcal{E}_g = 3kT_c$, enquanto que a energia térmica é aproximadamente $kT = 0{,}1\,kT_c$.

Para a maioria dos supercondutores, na vizinhança de $T = 0$, a energia necessária para superar o intervalo proibido corresponde a fótons do infravermelho longínquo ou microondas do espectro eletromagnético. A existência e extensão do intervalo proibido é estabelecida experimentalmente pela variação repentina na absorção de radiação infravermelha longínqua ou de microonda, quando a energia do fóton $h\nu$ cai abaixo da energia do intervalo proibido.

EXEMPLO 14-1

A temperatura crítica do mercúrio é 4,2 K.

(a) Qual é a energia do intervalo proibido em elétrons-volt à $T = 0$?

Como foi dito anteriormente, a energia de ligação de um par de Cooper, ou energia do intervalo proibido, é

$$\mathcal{E}_g \simeq 3kT_c$$

De modo que

$$\mathcal{E}_g \simeq 3 \times 1{,}4 \times 10^{-23}\ \text{J/K} \times 4{,}2\ \text{K} = 1{,}8 \times 10^{-22}\ \text{J}$$

$$\simeq 1{,}1 \times 10^{-3}\ \text{eV}$$

(b) Calcule o comprimento de onda do fóton cuja energia é apenas suficiente para quebrar pares de Cooper no mercúrio à $T = 0$. Em que região do espectro eletromagnético se encontram tais fótons?

A energia é

$$\mathcal{E}_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

* Este intervalo é também conhecido, como no caso dos semicondutores, pela expressão inglesa *gap*. A origem física é, entretanto, diferente nos dois casos. (N. do T.)

E o comprimento de onda será então

$$\lambda = \frac{hc}{\mathcal{E}_g} \simeq \frac{6{,}6 \times 10^{-34}\ \text{J-s} \times 3 \times 10^{8}\ \text{m/s}}{1{,}8 \times 10^{-22}\ \text{J}} = 1{,}1 \times 10^{-3}\ \text{m}$$

Estes fótons se encontram na parte de comprimentos de onda muito pequenos da região de microondas.

(c) O metal se comporta como um supercondutor do ponto de vista das ondas eletromagnéticas de comprimento de onda menor do que o determinado na parte (b)? Explique.

Não, pois a energia dos fótons de menor comprimento de onda é suficientemente grande para desfazer os pares de Cooper ou excitar os elétrons de condução através do intervalo proibido até os estados não-supercondutores acima do mesmo. ▲

EXEMPLO 14-2

(a) Faça uma estimativa do tamanho de um par de Cooper de energia de ligação $\mathcal{E}_g$.

A função de onda de um par de Cooper é a soma de ondas, que descrevem os dois elétrons que compõem o par, com vetores de onda pertencentes a um intervalo, em módulo, Δk correspondentes a um intervalo de energia $\Delta\mathcal{E} \sim \mathcal{E}_g$. O intervalo de energia está centrado em torno de $\mathcal{E}_F$ e o intervalo de vetor de onda está centrado no k_F correspondente. Como a energia de um dos elétrons é

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

teremos

$$\Delta\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 2k\Delta k}{2m^*}$$

e

$$\frac{\Delta\mathcal{E}}{\mathcal{E}} = \frac{\hbar^2 k\,\Delta k 2m^*}{m^* \hbar^2 k^2} = \frac{2\Delta k}{k} \sim \frac{\Delta k}{k}$$

Fazendo $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$, $k = k_F$ e $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_g$, teremos

$$\frac{\Delta k}{k_F} \sim \frac{\mathcal{E}_g}{\mathcal{E}_F}$$

Como $\mathcal{E}_g/\mathcal{E}_F \sim 10^{-4}$ num caso típico, obtemos

$$\Delta k \sim 10^{-4}\ k_F$$

Mas como vimos no Capítulo 13 que no topo da banda $k = \pi/a$, se os zeros de k e $\mathcal{E}$ forem situados na base da banda, como supomos aqui, podemos escrever $k_F \sim 1/a$. Sabemos também que o espaçamento interatômico é da ordem de $a \sim 1$ A. Teremos finalmente

$$\Delta k \sim \frac{10^{-4}}{1\ \text{A}}$$

como intervalo de vetor de onda contido na função de onda de um par de Cooper. Uma propriedade muito geral das ondas ((3-14), que leva ao princípio de incerteza) nos diz imediatamente que a extensão espacial da função de onda será

$$\Delta x \sim \frac{1}{\Delta k} \sim 10^4\ \text{A}$$

Este é o tamanho de um par de Cooper típico.

(b) Determine a densidade de pares de Cooper num supercondutor.

O exemplo 13-1 mostrou que a densidade dos elétrons de condução num metal é $n \sim 10^{22}/\text{cm}^3$. A fração que formará pares de Cooper num supercondutor é da ordem de $\Delta k/k_F \sim 10^{-4}$. Assim

$$n_{\text{pares de Cooper}} \sim 10^{18}/\text{cm}^3$$

Observe que o volume de um par é $\sim(10^4\ \text{A})^3 = (10^{-4}\ \text{cm})^3 = 10^{-12}\ \text{cm}^3$. De modo que cada volume desses contém $\sim 10^6$ pares que se superpõem! ▲

A extensão do intervalo proibido e a densidade de estados quânticos, num supercondutor, podem ser determinadas pela característica tensão-corrente de uma junção túnel. Numa junção desse tipo, uma fina camada de óxido ($\sim 10^{-9}$ m de espessura) separa um metal normal de um supercondutor. Elétrons "tunelam" através da barreira, que representa a camada não-condutora de óxido, por meio de uma tensão aplicada. Em 1962, Josephson previu que se os metais de ambos os lados da junção forem supercondutores poderá existir uma corrente mesmo sem tensão aplicada. Se uma pequena tensão ($\sim$ de alguns milivolts) for aplicada, aparecerá uma corrente alternada cuja freqüência se situará na região de microondas. Estes efeitos podem ser usados para detectar diferenças de potencial extremamente pequenas e para medir, com enorme

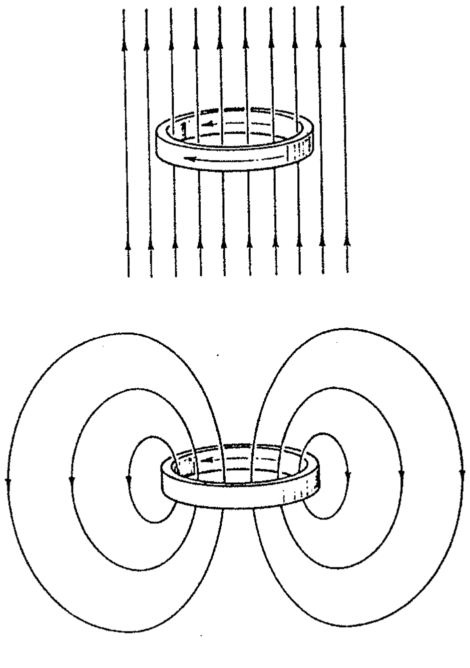


FIGURA 14-5. *Em cima*: Um anel de material supercondutor é resfriado abaixo da temperatura crítica na presença de um campo magnético uniforme. Estabelecem-se correntes nas superfícies interna e externa do anel, como mostra a figura, provocando a exclusão do campo de dentro do material supercondutor de que é feito o anel. *Embaixo*: O campo externo é removido. As correntes superficiais externas desaparecem e as correntes superficiais internas persistem. O resultado é que o fluxo magnético é mantido "preso" no buraco limitado pelo anel.

precisão, a razão e/h utilizada na determinação das constantes físicas fundamentais. Outros efeitos supercondutores previstos por Josephson permitem ver uma série de propriedades quânticas de forma muito simples, particularmente a quantização de fluxos magnéticos, discutida mais adiante.

Existem muitas aplicações importantes da supercondutividade. Uma aplicação óbvia é na construção de ímãs supercondutores onde os campos provêm de correntes que circulam sem resistência nos enrolamentos dos ímãs, para utilização em motores elétricos e geradores. Uma dificuldade vem do fato que os campos magnéticos tendem a penetrar nos fios dos enrolamentos e destruir sua supercondutividade. Estão sendo feitos progressos na procura do que se chama *supercondutores de tipo II*, cujos pares de Cooper têm dimensões suficientemente pequenas para permitir que um campo magnético atravesse o fio através de um conjunto de canais localizados. Estes canais perdem sua supercondutividade mas a região entre eles permanece supercondutora. Várias ligas nióbio-titânio apresentaram propriedades de supercondutores tipo II e têm também a vantagem de possuírem temperaturas críticas relativamente elevadas ($T_c \simeq 20\,K$).

A ausência de dissipação de potência em elementos supercondutores torna possível várias aplicações eletrônicas onde exigências de espaço e tempo de transmissão são sérias, como nos computadores. Como os supercondutores são diamagnéticos, podem ser usados para blindar fluxos magnéticos indesejáveis. Isso pode ser utilizado na confecção do sistema de lentes magnéticas de um microscópico eletrônico, por exemplo, para eliminar as linhas de campo desviadas e aumentar fortemente o poder de resolução real do instrumento.

Além de tais aplicações técnicas da supercondutividade, das quais só enumeramos algumas, há uma crescente aplicação das idéias teóricas desenvolvidas em outros campos da física. Essas idéias, por exemplo, foram aplicadas para analisar a estrutura nuclear com grande sucesso na explicação de fatos experimentais até então não entendidos. Veremos no próximo capítulo semelhanças entre o modelo coletivo do núcleo e o modelo coletivo da supercondutividade de BCS. Alguns dos métodos da teoria da supercondutividade estão também sendo aplicados à física de partículas de alta energia, de modo que essa teoria sugere a existência de uma unidade ligando as várias áreas da física quântica.

O efeito Meissner pode ser expresso de outra forma, dizendo que é possível induzir correntes numa amostra situada num campo magnético invariante no tempo simplesmente abaixando a temperatura. Tal enunciado contradiz a equação de Maxwell $\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -d\Phi_B/dt$ (ou $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B}/\partial t$) e mostra que o efeito Meissner não é um efeito clássico mas quântico que se revela numa escala macroscópica. Isto foi confirmado por experiências realizadas com um anel supercondutor. Se um tal anel no estado normal for colocado num campo magnético uniforme e resfriado até o estado supercondutor, estabelecem-se correntes elétricas que fluem em sentidos opostos nas superfícies interna e externa do anel, como na parte superior da figura 14-5. Isto exclui o campo do interior do anel mas não afeta o campo do buraco do anel. Quando o campo externo é retirado, a corrente superficial externa desaparece mas a corrente superficial interna permanece. Dizemos que o anel supercondutor "prendeu" o campo magnético original no buraco, como aparece na parte inferior da figura 14-5. Quando o fluxo magnético "preso" no anel é medido em função da intensidade do campo magnético aplicado, observa-se que o fluxo é quantizado, isto é, ele aumenta por degraus discretos. O sistema se comporta de forma muito semelhante a um átomo de Bohr macroscópico onde uma autofunção descreve o movimento correlacionado de todo o conjunto de pares de Cooper que se deslocam ao longo do anel. A quantização do fluxo aparece porque a autofunção deve ser unívoca. O *quantum* de fluxo vale $2\pi\hbar c/q$, onde q é a carga transportada por um par. As medidas confirmam a teoria de BCS no que diz respeito à previsão de que $q = 2e$.

14-2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS SÓLIDOS

Os materiais podem ter momentos de dipolo magnéticos intrínsecos ou podem ter momentos de dipolo magnéticos induzidos pela aplicação de um campo de indução magnética externo. Na presença de um campo de indução magnética, os dipolos magnéticos elementares, tanto permanentes quanto induzidos, reagirão de forma a produzir um campo de indução próprio que modificará o campo original. O leitor lembrará que os momentos de dipolo magnético, que podem ser considerados como correntes microscópicas (por exemplo, nos átomos), são fontes de *indução magnética* **B** exatamente como as correntes macroscópicas (por exemplo, no enrolamento de um eletroímã). Podemos escrever na verdade

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \tag{14-2}$$

onde **M**, denominada *magnetização*, é a densidade volumétrica de momentos de dipolo magnéticos e **H** chamado de *intensidade do campo magnético*, está associado somente com correntes macroscópicas. O vetor magnético **H**, que pode ser escrito como $\mathbf{H} = (\mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{M})/\mu_0$ desempenha o papel no magnetismo análogo ao deslocamento elétrico **D** na eletricidade, já que este provém somente de cargas livres e não de cargas de polarização. O vetor magnético **M**, que pode ser escrito como μ / V, o momento de dipolo magnético por unidade de volume, tem a mesma dimensão de **H**.

Em certos materiais magnéticos, observa-se empiricamente que a magnetização **M** é proporcional a **H**. Assim, pode-se escrever

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \tag{14-3}$$

onde a grandeza adimensional χ é chamada de *susceptibilidade magnética*. O principal problema no estudo das propriedades magnéticas de tais materiais consiste na determinação de χ e de sua dependência, se houver, com a temperatura T e valor do campo **H**. A magnetização **M** pode ser expressa em termos de χ e **B** como segue

$$\mathbf{M} = \frac{\chi \mathbf{B}}{\mu_0(1+\chi)} \tag{14-4}$$

É fácil ver que se a susceptibilidade χ for muito menor do que um, então $\mathbf{M} \simeq \chi \mathbf{B}/\mu_0$, e a contribuição dos momentos magnéticos para **B**, isto é, $\mu_0 \mathbf{M}$ em (14-2), será pequena. Isto se aplica na realidade a materiais magnéticos que são diamagnéticos ou paramagnéticos.

O *diamagnetismo* é uma susceptibilidade magnética negativa e o *paramagnetismo* uma susceptibilidade positiva. Nos materiais diamagnéticos a magnetização tem direção oposta à do campo de indução, de modo que χ é negativo em (14-4). O valor de **B** será menor na região do material diamagnético do que quando ele não estiver presente. A origem do diamagnetismo é a *lei de Lenz*: o momento de dipolo magnético proveniente das correntes induzidas por um campo aplicado se opõe a esse campo. Um diamagnético perfeito, como um supercondutor, exclui todo fluxo de seu interior, de modo que para tais materiais $\mathbf{B} = 0$ e $\chi = -1$. Materiais diamagnéticos não supercondutores, contudo, apresentam um valor de χ geralmente inferior a 10^{-5} em módulo. No vácuo, obviamente, não há magnetização e $\chi = 0$. Todas as substâncias são diamagnéticas; porém, em muitas delas, a existência de um momento magnético permanente mascara esse diamagnetismo provocado pelos momentos de dipolo induzidos. Nesses materiais, denominados paramagnéticos, os momentos de dipolo magnético dos átomos tendem a se orientar na direção do campo aplicado. A magnetização **M** terá então a mesma direção de **B** e a susceptibilidade magnética χ será positiva. Materiais paramagnéticos típicos têm $\chi \simeq 10^{-4}$. Na presença de gradientes de campos de indução magnética intensos, as substâncias diamagnéticas

são fracamente repelidas e as paramagnéticas fracamente atraídas pelo campo, devido a χ ser relativamente pequeno em ambas as substâncias mas de sinal oposto.

Um terceiro e mais importante tipo de material magnético é o ferromagnético. *Ferromagnetismo* é a presença de magnetização espontânea nas substâncias mesmo na ausência de um campo de indução externo aplicado. Os únicos elementos ferromagnéticos são o ferro, cobalto, níquel, gadolíneo e disprósio, mas há muitos compostos e ligas destes e outros elementos que são ferromagnéticos. Substâncias ferromagnéticas são fortemente atraídas mesmo por gradientes de campos relativamente fracos, pois sua magnetização é muito grande. Susceptibilidades ferromagnéticas podem ser maiores do que 10^5. Existe uma conexão entre ferromagnetismo e paramagnetismo: somente cristais cujos átomos ou moléculas são individualmente magnéticas são capazes de apresentar o tipo de comportamento cooperativo que leva ao ferromagnetismo. Nas seções subseqüentes, estudaremos em maior detalhe o paramagnetismo e o ferromagnetismo e discutiremos a relação existente entre eles e o diamagnetismo.

14-3 PARAMAGNETISMO

Num material paramagnético, os átomos contêm momentos de dipolo magnéticos permanentes. Esses momentos estão associados com o spin e com o movimento orbital dos elétrons. (Os momentos de dipolo magnéticos nucleares são três ordens de grandeza inferiores aos momentos de dipolo magnéticos eletrônicos e serão então desprezados aqui.) Um campo de indução magnética aplicado externo **B** tenderá a orientar esses momentos de dipolo paralelamente ao campo. Como a energia é menor quando o momento de dipolo magnético é paralelo ao campo do que antiparalelo, a orientação paralela é preferida. A conseqüência disso é um campo de indução que se soma ao campo aplicado, de modo que a susceptibilidade é positiva. Os efeitos diamagnéticos são comparativamente desprezíveis. A tendência dos momentos de dipolo magnéticos de se orientarem na direção do campo é contrariada pela agitação térmica que tende a tornar aleatória a direção dos dipolos magnéticos. A susceptibilidade será portanto dependente da temperatura e seu valor será dado pela relação de intensidades entre a energia térmica kT e a energia de interação magnética $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$. Espera-se que a susceptibilidade decresça com um aumento da temperatura, e, de fato, Curie observou que para campos fracos e temperaturas não muito baixas

$$\chi = \frac{C}{T}$$

onde C é uma constante positiva característica do material paramagnético particular. Esta é a chamada *lei de Curie*.

Nos átomos de subcamadas cheias, os momentos de dipolo magnético de spin e, separadamente, os momentos de dipolo magnéticos orbitais, se cancelam aos pares. Somente as subcamadas não totalmente cheias podem ter elétrons não emparelhados, de modo que o paramagnetismo só deve ser observado em materiais cujos átomos têm subcamadas parcialmente cheias. Em tais materiais a orientação espacial do momento de dipolo magnético total pode mudar sem que variem as configurações eletrônicas de seus átomos. Os gases nobres, e muitos íons, têm configurações de subcamadas fechadas, de modo que não apresentam paramagnetismo e são excelentes para estudos diamagnéticos. Analogamente, em materiais onde é necessário o emparelhamento dos spins, como nos cristais covalentes e muitos cristais iônicos, os momentos de dipolo magnéticos não podem mudar de direção e tais substâncias são também diamagnéticas. A exigência básica para o paramagnetismo em sólidos é que os momentos de dipolo magnéticos estejam suficientemente isolados. Os átomos devem agir independentemente, pois, se as funções de onda se superpuserem de forma significativa, a exigência da mecânica quântica relativa à indistinguibilidade de partículas tenderá a emparelhar os momentos de dipolo magnéticos. Muitos dos elementos de transição e todas as terras raras dão origem a sólidos magnéticos. Nestes últimos casos, as subcamadas incompletas são internas e a exigência de isolamento dos momentos individuais é satisfeita pela blindagem dessas subcamadas internas realizada pelas subcamadas externas completas dos átomos.

Vamos calcular agora a susceptibilidade paramagnética para o tipo de sistema mais simples, que contém átomos separados, em cada um dos quais o momento angular orbital eletrônico é zero e existe um elétron desemparelhado de momento angular de spin com duas orientações espaciais possíveis. Vamos considerar os elétrons colocados num campo magnético **B** e desprezar as interações entre esses elétrons. Seja n o número de momentos de dipolo magnéticos desemparelhados por unidade de volume. Se n_- representa a densidade volumétrica de momentos paralelos ao campo e n_+ representa o mesmo para momentos antiparalelos, teremos $n_- + n_+ = n$. Para uma orientação paralela do momento de dipolo magnético μ, a energia potencial magnética é $-\mu B$ e para uma orientação antiparalela a energia vale μB. Conseqüentemente, segundo a distribuição de Boltzmann, teremos como população para cada um dos estados de energia, $n_- = cne^{\mu B/kT}$ e $n_+ = cne^{-\mu B/kT}$, onde c é uma constante de proporcionalidade. A magnetização resultante, isto é, o momento de dipolo magnético por unidade de volume, será

$$M = \mu(n_- - n_+) = \mu cn(e^{\mu B/kT} - e^{-\mu B/kT})$$

É conveniente considerar o momento resultante médio, definido por $\bar{\mu} = M/n$ e dado por

$$\bar{\mu} = \frac{M}{n} = \frac{\mu cn(e^{\mu B/kT} - e^{-\mu B/kT})}{(n_- + n_+)}$$

$$= \mu \frac{cn(e^{\mu B/kT} - e^{-\mu B/kT})}{cn(e^{\mu B/kT} + e^{-\mu B/kT})}$$

ou

$$\bar{\mu} = \mu \frac{e^{\mu B/kT} - e^{-\mu B/kT}}{e^{\mu B/kT} + e^{-\mu B/kT}} \tag{14-5}$$

A situação mais freqüente é que $\mu B \ll kT$, e podemos expandir as exponenciais obtendo

$$\bar{\mu} \simeq \mu \frac{(1 + \mu B/kT) - (1 - \mu B/kT)}{(1 + \mu B/kT) + (1 - \mu B/kT)} = \frac{\mu^2 B}{kT}$$

A susceptibilidade paramagnética será então dada por

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{n\bar{\mu}}{H} \simeq \frac{n\mu^2 B}{kTH} \simeq \frac{\mu_0 n \mu^2}{kT} \tag{14-6}$$

onde usamos (14-4), para o caso de χ pequeno, quando $B \simeq \mu_0 H$. Assim, obtemos uma aproxi-

mação para o resultado de Curie $\chi = C/T$, onde $C = \mu_0 n \mu^2/k$ e a susceptibilidade varia inversamente com a temperatura. Observe que (14-5) mostra que se o campo aplicado B for removido, teremos $\bar{\mu} = 0$, e não haverá magnetização resultante. A orientação dos dipolos elementares depende da presença do campo e, na ausência deste, a agitação térmica torna totalmente aleatória as direções dos dipolos, fazendo com que a magnetização resultante seja zero.

Na parte superior da figura 14-6, traçamos a magnetização $M = n\mu$, dada por (14-5), em função do campo aplicado B, para diferentes temperaturas. Para valores pequenos de B, M é essencialmente uma linha reta cuja inclinação é tanto maior quanto menor for a temperatura. Quando B cresce, a magnetização se aproxima assintoticamente do valor $n\mu$. Esta é a condição de saturação, onde todos os momentos de dipolo desemparelhados μ estão orientados na direção do campo aplicado B. A intensidade do campo necessária para produzir a saturação cresce com a temperatura.

Na parte inferior da figura 14-6, traçamos a razão M/M_{max}, onde M_{max} é a magnetização de saturação, em função de B/T para um sal paramagnético. A curva contínua é a prevista pelo cálculo teórico exato, (14-5), que concorda muito bem com os pontos experimentais. A previsão da lei de Curie, (14-6), é uma boa aproximação para pequenos valores de B/T.

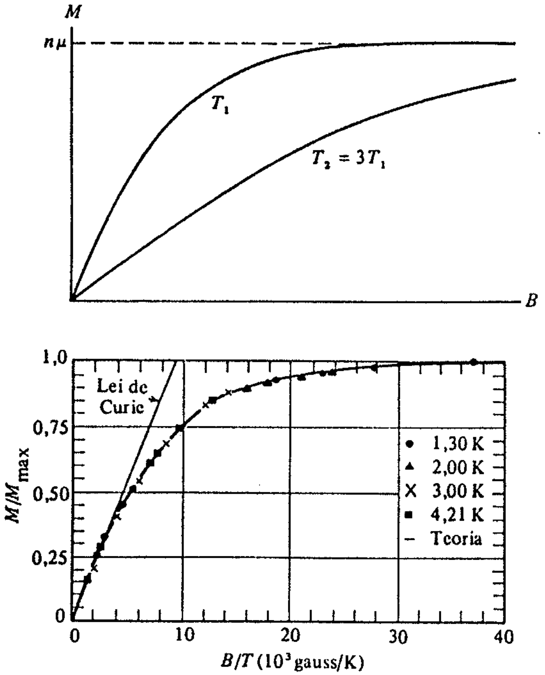


FIGURA 14-6. *Em cima*: A curva da magnetização M contra a indução magnética B numa substância paramagnética, para duas temperaturas T_1 e $T_2 = 3T_1$. *Embaixo*: Gráfico de M/M_{max} contra B/T para o sal paramagnético de sulfato de potássio e cromo.

EXEMPLO 14-3

(a) Um eletroímã de núcleo de ferro pode produzir um campo de indução magnética da

ordem de 1,0 tesla. Compare a energia de interação magnética de um momento de dipolo magnético de spin de um elétron situado nesse campo com a energia térmica à temperatura ambiente.

O momento de dipolo magnético de spin vale

$$\mu = \mu_b = \frac{e\hbar}{2m} = 9{,}3 \times 10^{-24} \text{ J/tesla}$$

e a energia de interação magnética

$$\mu B = 9{,}3 \times 10^{-24} \text{ J/tesla} \times 1{,}0 \text{ tesla} = 9{,}3 \times 10^{-24} \text{ J}$$

$$= 5{,}8 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

À temperatura ambiente, $T = 300$ K, e a energia térmica será

$$kT = 8{,}6 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \times 300 \text{ K} = 2{,}6 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

de modo que

$$\frac{\mu B}{kT} = \frac{5{,}8 \times 10^{-5} \text{ eV}}{2{,}6 \times 10^{-2} \text{ eV}} = 2{,}2 \times 10^{-3}$$

A suposição de que $\mu B \ll kT$ é portanto bem válida a temperaturas e campos comuns, μB sendo cerca de 0,2% de kT nesse exemplo. Na prática, a região de saturação da figura 14-6 é atingida mais freqüentemente através de uma diminuição da temperatura do que de um aumento do campo magnético.

(b) Determine neste caso a susceptibilidade paramagnética num material sólido tendo $n = 2{,}0 \times 10^{28}$ momentos/m³ um valor típico para substâncias com um elétron desemparelhado por átomo.

De (14-6) temos, quando $\mu B \ll kT$

$$\chi = \frac{\mu_0 n \mu^2}{kT}$$

$$= \frac{4\pi \times 10^{-7} \text{ tesla-m/A} \times 2{,}0 \times 10^{28}/\text{m}^3 \times (9{,}3 \times 10^{-24} \text{ J/tesla})^2}{1{,}38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 300 \text{ K}}$$

$$= 5{,}2 \times 10^{-4}$$

O resultado é uma estimativa, pois a teoria usada é aproximada, desprezando as interações entre os elétrons. As medidas experimentais da maioria das substâncias paramagnéticas é ligeiramente inferior a esse resultado. ▲

Verifica-se experimentalmente que a relação de Curie deduzida acima *não* se aplica a metais, embora se aplique a materiais paramagnéticos não metálicos. De fato, nos metais a susceptibilidade paramagnética é muito menor e praticamente independente da temperatura. Encontramos aqui uma situação de certa forma análoga à da seção 11-11, onde procurávamos uma explicação para a contribuição eletrônica ao calor específico dos metais. Na análise que nos levou a (14-6) usamos a distribuição clássica de Boltzmann. Isto era válido porque os elétrons estavam associados a átomos diferentes e podiam ser identificados por sua localização. Nos metais, porém, devemos usar a distribuição de Fermi pois os elétrons se comportam neste caso como um gás de Fermi de partículas indistinguíveis. Ao fazermos isto, obtemos uma susceptibilidade menor do que a anteriormente deduzida e que é independente da temperatura, como veremos a seguir.

Na figura 14-7a aparece o gráfico da distribuição de energia de elétrons num metal, situando-se acima do eixo da energia os estados de energia correspondentes a momentos de dipolo

magnéticos de spin orientados antiparalelamente ao campo e abaixo deste eixo os correspondentes aos momentos orientados paralelamente. Suporemos aqui o campo B como sendo (aproximadamente) nulo. Quando B cresce, inicialmente a energia de todos os elétrons se modifica, crescendo de μB para momentos antiparalelos e diminuindo de μB para momentos paralelos, como aparece na figura 14-7b. Em seguida, alguns elétrons irão passar dos estados antiparalelos de maior energia para os estados paralelos de menor energia, levando à situação de equilíbrio de energia total mínima que aparece na figura 14-7c. Vimos no exemplo 14-3 que $\mu B \simeq 10^{-4}$ eV para $B = 1{,}0$ tesla, o que é uma variação de energia extremamente pequena em comparação com a energia de Fermi, $\mathcal{E}_F \simeq 1$ eV. Conseqüentemente, o número de elétrons com mo-

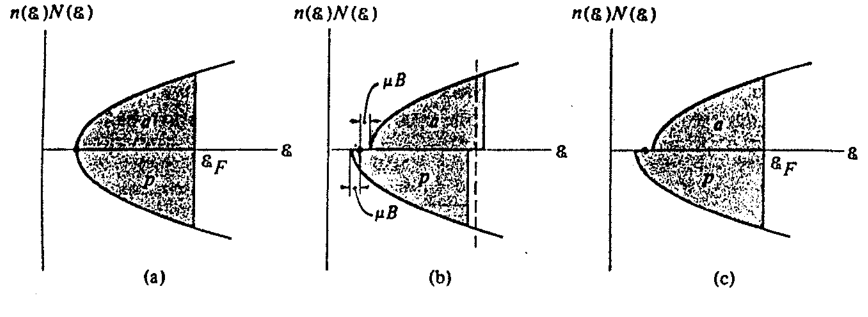


FIGURA 14-7. Distribuição dos elétrons em função da energia num metal; as áreas sombreadas indicam os estados eletrônicos ocupados. Os estados com momentos de dipolo magnéticos de spin antiparalelos ao campo aplicado aparecem acima do eixo da energia e os estados com momentos paralelos ao campo se encontram abaixo desse eixo. (a) Campo aplicado praticamente nulo. (b) Situação imediatamente posterior ao aumento do campo até o valor B. (c) Situação de equilíbrio com o campo B aplicado. Nestes gráficos, a energia de interação magnética μB foi fortemente exagerada em comparação com a energia de Fermi $\mathcal{E}_F$.

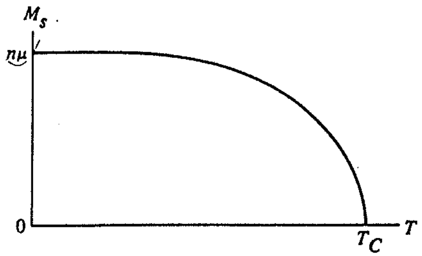


FIGURA 14-8. Magnetização espontânea M_s contra temperatura T num material ferromagnético. T_C é a temperatura de Curie ferromagnética.

mentos paralelos é somente ligeiramente superior ao de elétrons com momentos antiparalelos, predominando uma distribuição aleatória por efeito térmico, de modo que a susceptibilidade deverá ter um valor pequeno. Além do mais, não se espera que essa situação seja sensível a variações ponderáveis de temperatura, sendo portanto a susceptibilidade praticamente independente da temperatura, como realmente se observa experimentalmente nos metais.

14-4 FERROMAGNETISMO

Ferromagnetismo é a existência de uma magnetização espontânea em pequenas regiões

de um material, magnetização que persiste mesmo na ausência de um campo de indução externo. Vamos resumir as principais características conhecidas do ferromagnetismo. Primeiramente, a magnetização espontânea em materiais ferromagnéticos varia com a temperatura. A magnetização atinge um máximo à $T = 0$ K e cai a zero a uma temperatura T_C, denominada *temperatura de Curie* ferromagnética, como aparece na figura 14-8. Em segundo lugar, a temperaturas superiores a T_C, esses materiais tornam-se paramagnéticos e apresentam uma susceptibilidade magnética dada pela relação $\chi = C/(T - T_C)$. Esta é uma relação de Curie modificada na qual χ não é definida para temperaturas inferiores a T_C, quando o material ferromagnético tem uma magnetização permanente. Em terceiro lugar, um material ferromagnético não tem todo seu volume magnetizado na mesma direção mas tem muitas pequenas regiões de direção de magnetização uniforme, denominadas de domínios, que podem estar orientados ao acaso uns em relação aos outros. Finalmente, os únicos elementos ferromagnéticos são ferro, cobalto, níquel, gadolíneo e disprósio. Existe uma teoria quântica do ferromagnetismo que pode explicar todas essas propriedades. Antes de abordá-la, porém, mostraremos no exemplo a seguir que uma explicação clássica simples, que se impõe, não é suficiente.

EXEMPLO 14-4

O campo de indução produzido por um momento de dipolo magnético μ ao longo de uma linha paralela a seu eixo é dado por $B = \mu_0 \mu / 2\pi x^3$, onde x é a distância do dipolo. Calcule a energia de interação entre dois átomos de ferro, com momentos de dipolo magnético paralelo e colineares de intensidade $\mu = 2{,}2$ magnétons de Bohr, separados pelo espaçamento interatômico no ferro, 3 Å. Determine em seguida a temperatura onde a energia de interação magnética é igual à energia térmica, e mostre que a interação clássica dipolo-dipolo não explica o ferromagnetismo no ferro.

A energia de interação, quando um dipolo se orienta no campo produzido pelo outro, é negativa (energia de ligação) e tem como valor

$$E = \frac{\mu_0 \mu^2}{2\pi x^3} = \frac{4\pi \times 10^{-7} \text{ tesla-m/A} \times (2{,}2 \times 9{,}3 \times 10^{-24} \text{ J/tesla})^2}{2\pi \times (3 \times 10^{-10} \text{ m})^3}$$

$$= 3{,}1 \times 10^{-24} \text{ J}$$

Igualando essa energia à energia térmica kT, e explicitando T, encontramos

$$T = \frac{E}{k} = \frac{3{,}1 \times 10^{-24} \text{ J}}{1{,}38 \times 10^{-23} \text{ J/K}} = 0{,}22 \text{ K}$$

A temperatura é muito baixa porque a energia de interação dipolo-dipolo é muito pequena. À temperatura ambiente, a energia térmica é maior por um fator de três ordens de grandeza e a tendência da agitação térmica a produzir uma distribuição aleatória anularia totalmente a tendência da interação dipolo-dipolo de orientar os momentos de dipolo magnético individuais para produzir uma magnetização total intensa. No entanto tal orientação é observada de fato à temperatura ambiente no ferro, pois este é ferromagnético a essa temperatura. Concluímos assim que o ferromagnetismo não pode ser explicado pela interação dipolo-dipolo clássica, por ser esta demasiadamente fraca. ▲

Para ilustrar a teoria quântica do ferromagnetismo, considere o ferro, cobalto ou níquel, todos elementos de transição com subcamadas internas $3d$ parcialmente cheias. Os números quânticos m_l e m_s para os elétrons $3d$ num átomo de um material ferromagnético assumirão valores que minimizem a energia do sistema e ao mesmo tempo que satisfaçam o princípio de exclusão. Assim, por exemplo, se os números quânticos m_l da componente z do momento angular orbital de dois elétrons $3d$ têm o mesmo valor, os números quânticos m_s da componente z do momento angular de spin devem ter valores opostos. Se os valores de m_l forem diferentes, os

valores de m_s podem ser idênticos, o que significa que os spins poderão ser paralelos. Observa-se que o fator g, que especifica a razão entre o momento de dipolo magnético total e o momento angular total, tem, em materiais ferromagnéticos, um valor próximo de $g = 2$, correspondente ao spin do elétron (veja seção 10-6, e mais especificamente a equação (10-23)). Isto indica que a magnetização é devida a spins "paralelos" e não a momentos de dipolo magnético orbitais. Portanto, os elétrons $3d$ das subcamadas de um átomo de ferro orientam-se de modo a que seus spins sejam paralelos. Isto ocorre porque tal configuração reduz a energia do átomo. Em outras palavras, dois elétrons $3d$ ficam mais afastados em média se seus spins forem "paralelos" do que se forem "antiparalelos" (devido ao princípio de exclusão) e se estiverem mais afastados sua energia de repulsão coulombiana mútua é menor. Esta é a tendência (veja a seção 10-4) para os spins se acoplarem "paralelamente" numa subcamada parcialmente cheia e assim tornar máximo o spin total, sempre respeitando o princípio de exclusão, porque isto minimiza a energia de Coulomb residual. Assim um único átomo de ferro é magnético pois tem um momento de dipolo magnético de spin permanente, basicamente devido à interação entre as coordenadas de spin e de espaço imposta pela exigência quântica referente à troca de coordenadas de partículas indistinguíveis. Por essa razão, o acoplamento de spin é às vezes considerado como devido a uma forte *interação de troca* que tem lugar no átomo.

Considere agora uma rede cristalina de átomos de ferro. Há também uma forte interação de troca entre átomos adjacentes de uma rede porque os elétrons nos átomos são indistinguíveis e os átomos estão suficientemente próximos para que essa indistinguibilidade seja importante. Essa interação de troca levará também a um acoplamento de spins, isto é, os spins totais de átomos adjacentes, mas que é mais complicada do que a interação de troca no interior de um único átomo porque a geometria do sistema de átomos é mais complicada do que a geometria de um átomo que é esfericamente simétrico. O resultado dessa interação de troca pode levar a que a menor energia do sistema ocorra, ou quando os spins de pares adjacentes de átomos forem "paralelos", ou quando eles forem "antiparalelos". No primeiro caso o sistema será ferromagnético. No segundo caso ele será antiferromagnético.

Podemos compreender o ferromagnetismo ao considerarmos as cinco bandas de energia $3d$, que se superpõem, de um cristal constituído por átomos de um dos elementos de transição. A totalidade dessas bandas, que denominaremos banda $3d$, pode conter dez elétrons por átomo. Essa banda, quando cheia, tem cinco elétrons com spins "para cima" e cinco com spins "para baixo", por átomo. A banda é estreita porque a subcamada $3d$ é uma subcamada interna, como foi discutido na seção 13-7. Nos átomos de elementos ferromagnéticos, contudo, a banda $3d$ só está parcialmente cheia. No ferro, por exemplo, só há seis elétrons $3d$ por átomo. Se supusermos inicialmente que três desses elétrons têm spins com uma dada orientação e os três outros possuem spins com a orientação oposta, os elétrons ocupando os estados disponíveis de menor energia em cada uma das duas *bandas parciais* de spin oposto, não estaremos certos de que este será o estado de menor energia para o sistema pois a interação de troca da rede irá deslocar as bandas parciais referentes a spins opostos, uma em relação à outra. A banda parcial de um spin, isto é, a coleção de níveis de energia nos quais todos os elétrons têm uma direção de spin, terá sua energia diminuída pela interação de troca e a banda parcial do outro spin terá sua energia aumentada pela interação. Poderemos ter cinco elétrons por átomo numa das bandas parciais e o sexto na banda parcial de spin oposto, se a diminuição de energia total do sistema provocada pela interação de troca for maior do que o aumento de energia resultante da distribuição assimétrica de população dos níveis de energia eletrônicos entre as duas bandas. Isto é, competindo com o desejo de todos os elétrons irem para a banda parcial de menor energia existe o fato de que se assim fizerem alguns deles serão forçados, pelo princípio de exclusão, a ir para os níveis de energia mais altos dessa banda parcial. Mostraremos em breve uma figura que ilustra e explica mais aprofundadamente esta competição.

Os cálculos mostram que para alguns poucos elementos uma das bandas parciais estará cheia enquanto que a outra não, de modo que uma grande magnetização espontânea aparecerá. Quando a interação entre spins é calculada em função da razão entre a metade da distância de separação internuclear e o raio da camada $3d$ nos elementos de transição, encontra-se que a orientação de spins paralelos é favorecida se essa razão for maior do que 1,5. Valores típicos dessas razões são para o Mn, 1,47; Fe, 1,63; Co, 1,82; Ni, 1,98. De modo que o ferro, cobalto e níquel devem ser ferromagnéticos contrariamente ao manganês. Observa-se de fato que os cristais de manganês não são ferromagnéticos. A teoria tem uma nova confirmação pelo fato de que certos compostos (como as ligas de Heusler) que contêm átomos de manganês mais afastados *são* ferromagnéticos.

Na figura 14-9 aparece a diferença de energia entre as configurações magnéticas e não magnéticas em função da razão da semi-separação internuclear em relação ao raio $3d$. À medida que a separação entre os átomos aumenta a partir do valor que corresponde ao máximo, as funções de onda $3d$ se superpõem cada vez menos e a exigência de indistinguibilidade deixa de aplicar-se. Assim, a interação de troca reduz cada vez menos a energia. Se numa rede cristalina os raios da subcamada dos elétrons de valência são pequenos em comparação com a distância de separação internuclear, como é o caso dos elementos de terras raras, espera-se que o material seja paramagnético porque os momentos de dipolo magnético de spin individuais estão isolados uns dos outros. Por outro lado, à medida que a separação entre os átomos diminui a partir do valor correspondente ao máximo, as bandas de energia se alargam e o excesso de energia associado com a população assimétrica no estado magnético aumenta mais do que a redução provocada pela interação de troca. De fato, nos aproximamos da situação encontrada nas moléculas diatômicas onde os spins "antiparalelos" dão a menor energia porque os elétrons passam a maior parte do tempo entre os núcleos. Nos elementos cujos elétrons de valência se encontram nas subcamadas parcialmente cheias externas, o raio da subcamada é suficientemente grande, em relação à separação internuclear, e espera-se que tais elétrons formem pares de spins "antiparalelos". Assim, não haverá nenhum momento de dipolo magnético de spin e o material será diamagnético. A figura 14-10 ilustra de forma esquemática a população de duas bandas parciais de spins opostos, para separações internucleares, menor, igual e maior do que o intervalo de valores que levam ao ferromagnetismo.

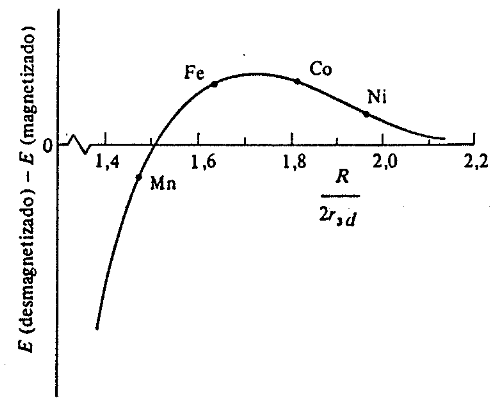


FIGURA 14-9. Variação da diferença de energia entre configurações magnéticas e não magnéticas com a razão entre a distância de separação internuclear e o diâmetro da subcamada $3d$, para alguns elementos de transição.

Vemos assim que a situação ferromagnética é delicada, sendo necessário que o raio da subcamada de valência seja suficientemente grande para permitir uma certa superposição espacial e justificar então a aplicação da indistinguibilidade, mas, por outro lado, suficientemente pequeno para impedir que a largura da banda de valência seja muito grande. Nos casos em que o estado magnético é o mais favorável, a diferença de energia entre os estados magnético e não magnético é da ordem de um décimo de elétron-volt por átomo. Esta situação evidencia, portanto, que a magnetização espontânea seja dependente da temperatura e que um acréscimo de energia térmica provocado por um aumento da temperatura pode destruir as condições que favorecem a orientação dos spins responsável pelo ferromagnetismo. À $T = 0$, existe orientação total dos spins, mas, à medida que a temperatura cresce, mais aleatórios se fazem os alinhamentos "paralelos" devido à agitação térmica. Logo abaixo da temperatura de Curie, T_C, a orientação se desfaz rapidamente (veja a figura 14-8) e desaparece totalmente acima de T_C. Para o ferro a temperatura de Curie é de 1043 K, para o cobalto, 1400 K e para o níquel, 631 K.

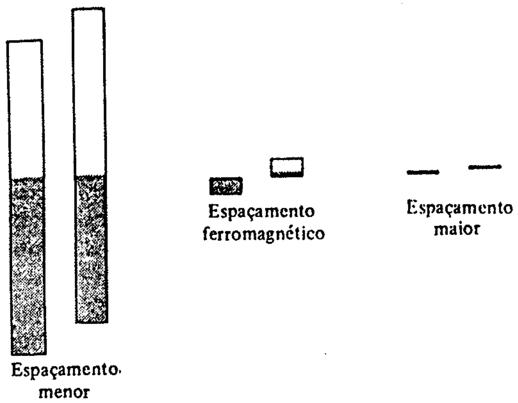


FIGURA 14-10. Ilustração esquemática da estrutura de banda de valência para três espaçamentos internucleares diferentes de um sistema de átomos que, individualmente, são magnéticos. À medida que esses espaçamentos diminuem, as funções de onda dos elétrons das subcamadas de valência de átomos adjacentes se superpõem e aparecem os efeitos de troca. Tais efeitos desdobram o nível de valência numa banda e, do ponto de vista da banda decomposta em duas bandas parciais de spins opostos, *também* fazem com que essas bandas sejam deslocadas uma em relação à outra. A possibilidade de ferromagnetismo ocorre porque, num caso favorável, tal como aparece ilustrado acima, com a diminuição do espaçamento o deslocamento aumenta inicialmente tão rapidamente quanto a banda se alarga. Tal situação não se mantém para espaçamentos muito pequenos porque a largura da banda aumenta cada vez mais intensamente com a diminuição do espaçamento (veja a figura 13-3). Para qualquer espaçamento internuclear, os níveis das duas bandas parciais serão ocupados de modo que sejam idênticas as energias de Fermi em ambas, pois isto minimiza a energia total do sistema. Na situação descrita pela figura do meio, o número de elétrons de valência na banda total é suficiente para preencher totalmente todos os níveis da banda parcial de spin de menor energia, mas somente os níveis mais baixos da banda parcial de spin de maior energia. O sistema será então ferromagnético já que a maioria dos elétrons de valência estará alinhada na mesma direção. Tal não ocorre na figura da direita porque as energias associadas com ambos os efeitos de troca são pequenas em relação à kT. E na figura da esquerda porque a largura das bandas é grande em relação ao deslocamento das bandas parciais. Assim, o ferromagnetismo exige não somente um grau de superposição das subcamadas de valência, onde os dois efeitos de troca tenham uma determinada relação, como também que a relação entre o espaçamento internuclear e o diâmetro da subcamada de valência seja tal que a superposição no sistema esteja nesse intervalo.

Resta explicar a origem dos domínios. A magnetização de um material ferromagnético só é observada se for aplicado previamente um campo magnético externo. Diz-se que, embora exista a magnetização espontânea, a magnetização de uma pequena região, ou ***domínio***, de um material ferromagnético pode estar orientada em uma direção diferente da de outro domínio, de modo que a magnetização macroscópica resultante será zero. Os domínios aparecem porque a energia de um cristal grande não é mínima quando ele está magnetizado uniformemente. O tamanho específico e a forma de um domínio é determinado por um processo que minimiza um total de três tipos diferentes de energias. Existe em primeiro lugar a energia do campo magnético. Se, por exemplo, todo o espécime sólido formasse um único domínio, haveria um campo externo intenso e uma grande energia magnética associada ao campo. O campo magnético externo pode ser fortemente reduzido, e, conseqüentemente, diminuindo a energia, dividindo-se a amostra em domínios cujas magnetizações tendem a se cancelar mutuamente, como na figura 14-11. As paredes, os limites dos domínios, entretanto, são sítios de campos magnéticos altamente localizados e não uniformes de intensidade considerável e um segundo tipo de energia é necessário para criá-los. A terceira energia é a diferença de energia entre uma situação em que a amostra se encontra magnetizada numa dada direção em relação ao eixo do cristal e uma situação onde ela se encontra magnetizada em outra direção.

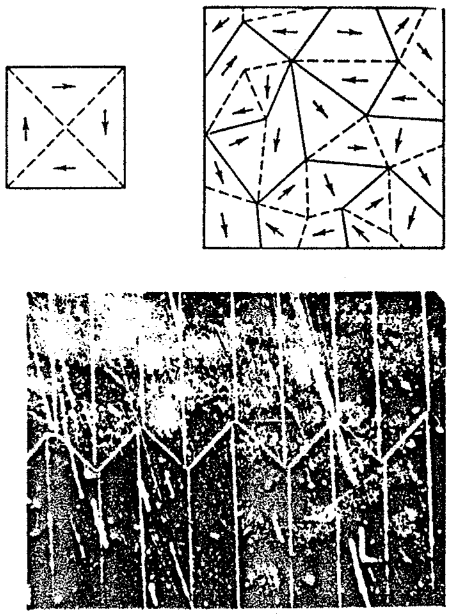


FIGURA 14-11. Domínios ferromagnéticos. *Em cima à esquerda*: Num monocristal os vetores magnetização devem se situar na direção de eixos equivalentes do cristal. O cristal tem magnetização resultante nula, embora cada domínio esteja magnetizado. *Em cima à direita*: Numa substância policristalina os eixos cristalinos estão orientados ao acaso, o mesmo ocorrendo com os vetores magnetização. *Embaixo*: Configurações de domínios de um *mono*cristal de ferro contendo 3,8% de silício. As linhas brancas mostram os limites entre os domínios. (Cortesia de H. J. Williams, da Bell Telephone Laboratories)

Num pedaço de ferro não magnetizado, os domínios individuais, dentro dos quais os momentos de dipolo magnético estão alinhados, se encontram orientados ao acaso. Quando o ferro é magnetizado pela aplicação de um campo magnético externo, ocorrem dois efeitos. O pri-

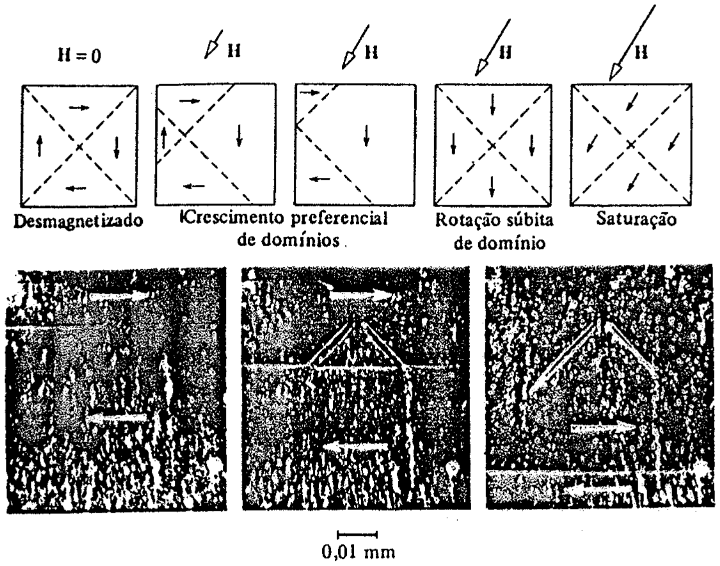


FIGURA 14-12. *Em cima*: Crescimento de domínios num monocristal submetido a um campo magnético externo H, aparecendo esquematicamente o crescimento preferencial de domínios, rotação de domínios e saturação. *Embaixo*: Aplica-se numa amostra um campo magnético externo, dirigido para a direita. A magnetização em cada domínio é indicada por flechas brancas. Os limites dos domínios movem-se para baixo, através de uma região onde há uma imperfeição cristalina, à medida que o domínio de direção privilegiada cresce (Cortesia de H. J. Williams, da Bell Telephone Laboratories)

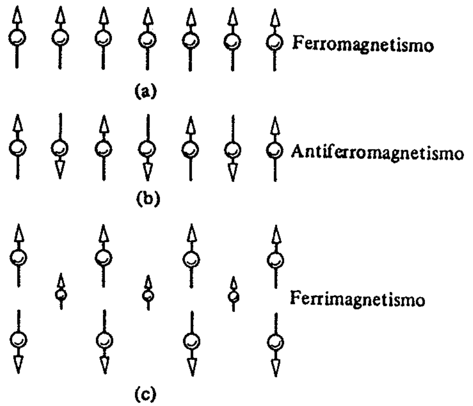


FIGURA 14-13. Ilustração de como os momentos de dipolo magnético são orientados pela interação de troca num (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo e (c) ferrimagnetismo.

meiro deles é o crescimento do tamanho dos domínios que se encontram orientados favoravelmente ao campo aplicado em detrimento e às custas dos que não se encontram nessa situação, como aparece na figura 14-12. O outro é uma rotação da direção de magnetização, dentro de um domínio, no sentido da direção do campo externo. O conhecido efeito de *histerese*, em que a magnetização de um material ferromagnético não vai a zero quando se aplica pela primeira vez um campo e em seguida este é removido, é devido ao fato de que os limites dos domínios não retornam totalmente às suas posições originais quando da remoção do campo externo. O movimento dessas paredes limites não é reversível e é influenciado pelas imperfeições cristalinas, tais como impurezas e tensões. O material permanece magnetizado mesmo quando não há campo externo aplicado, situação que é chamada de *magnetismo permanente.*

14-5 ANTIFERROMAGNETISMO E FERRIMAGNETISMO

Dois outros tipos de magnetismos, relacionados com o ferromagnetismo, são o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. Nos materiais *antiferromagnéticos*, como por exemplo o MnO_2, a interação de troca força átomos vizinhos a assumir orientações de spins "antiparalelos", como na figura 14-13b. No MnO_2 o íon de oxigênio negativo tem um íon de manganês positivo de cada lado; os momentos de dipolo magnético dos íons positivos são orientados antiparalelamente porque cada um deles está emparelhado com um dos spins eletrônicos do oxigênio orientado em oposição, na configuração de mais baixa energia do sistema. Tais materiais, portanto, apresentam um magnetismo efetivo externo muito pequeno ou mesmo nulo. Quando aquecidos suficientemente tornam-se paramagnéticos, a interação de troca deixando de ser dominante. Nas substâncias *ferrimagnéticas* estão presentes dois tipos diferentes de íons magnéticos. Na ferrite de níquel os dois íons são Ni^{++} e Fe^{+++}. A interação de troca força os íons a adquirirem a configuração do tipo que aparece na figura 14-3c. Existe uma interação antiferromagnética de troca do mesmo tipo que a anterior, que orienta os momentos de dipolo magnético "antiparalelamente", porém como existem íons de dois tipos, com módulos diferentes do momento de dipolo magnético, a magnetização resultante não é nula. Os efeitos magnéticos externos são intermediários entre o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo, e aqui também a interação de troca desaparece se o material for aquecido acima de uma certa temperatura característica. As ferrites são cristais que possuem condutividade elétrica pequena em comparação com os materiais ferromagnéticos e por isto são úteis em situações de detecção de freqüências eletromagnéticas altas devido à ausência de correntes de Foucault apreciáveis, e sem as perdas de energia resultantes.

QUESTÕES

1. Por que as correntes supercondutoras fluem na superfície de um supercondutor?

2. Por que o campo elétrico é nulo no interior de um supercondutor?

3. A condutividade perfeita exige que o campo magnético no interior de um corpo seja nulo? Então qual a conseqüência dessa condutividade para o campo magnético no interior do corpo?

4. Como seria possível medir o campo crítico de um supercondutor em função da temperatura?

5. O campo magnético crítico no zero absoluto varia com o material como $M^{-1/2}$. Explique.

6. Você poderá dizer qual dos dois materiais, chumbo ou alumínio, tem a maior temperatura crítica a partir do fato de que à temperatura ambiente a condutividade elétrica do alumínio é muito maior do que a do chumbo?

7. Um filme supercondutor pode ser usado como um bolômetro (instrumento de medida da radiação térmica) extremamente sensível. Explique por quê.

8. Até que pontos os dois elétrons do par de Cooper podem ser representados como se se movessem ligados entre si por uma mola? Qual a propriedade do sistema que estaria representada pela mola?

9. Qual é a distinção entre os estados de energia de um elétron num supercondutor e os estados de energia do próprio supercondutor?

10. Existem analogias entre supercondutividade e superfluidez?

11. Supercondutores cujos pares de Cooper são suficientemente pequenos para permitir a existência de canais contendo campos magnéticos também têm temperaturas críticas relativamente altas. Qual a razão desse comportamento, extremamente conveniente dos supercondutores de Tipo II?

12. Discuta a utilização de um material paramagnético como termômetro. Em que intervalo de temperatura seria útil?

13. A magnetização induzida numa esfera diamagnética por um campo magnético externo não varia com a temperatura, contrastando nitidamente com a situação de paramagnetismo. Torne essa afirmação plausível.

14. O movimento orbital de um elétron contribui para o comportamento paramagnético de um átomo ou este depende somente do spin intrínseco do elétron?

15. A susceptibilidade paramagnética dos elementos de terras raras é em geral maior do que a dos elementos de transição. Leve em conta a estrutura das camadas eletrônicas para explicar esse fato.

16. É justificável desprezar o momento de dipolo de spin nuclear na discussão feita do paramagnetismo? Explique.

17. A partir do fato de que a maioria das moléculas orgânicas tem momentos de dipolo magnético menores do que alguns poucos magnétons de Bohr, mostre que os processos da vida não podem ser afetados pelos campos magnéticos comuns dos laboratórios.

18. Por que os elementos ferromagnéticos se encontram no meio do grupo dos elementos de transição ou no meio dos elementos de terras raras e não nas extremidades dos grupos respectivos?

19. O cobre tem uma subcamada interna eletrônica $3d$ cheia e um elétron de valência $4s$. Explique por que você não espera que ele seja ferromagnético.

20. Por que a susceptibilidade não é definida para temperaturas inferiores à temperatura de Curie nos materiais ferromagnéticos?

21. As configurações eletrônicas do gadolíneo e do disprósio são consistentes com o fato de serem eles elementos ferromagnéticos? Explique.

22. Por que a interação de troca tem um efeito importante numa banda estreita com alta densidade de estados (como a banda $3d$ dos elementos de transição) embora a energia de interação seja pequena?

23. Uma agulha é colocada em repouso sobre uma mesa lisa, próxima a um forte ímã. Ela é atraída pelo ímã. Qual a origem da energia cinética adquirida pela agulha até pouco antes dela atingir o ímã?

24. Por que se usam, na feitura de ímãs permanentes, materiais compostos de pequenos cristais e com muitas imperfeições? Também por que se usam na confecção de ímãs para transformadores, materiais compostos de cristais grandes e contendo poucas imperfeições?

PROBLEMAS

1. (a) Mostre, a partir das equações de Maxwell, que a resistividade ρ sendo nula (condutor perfeito) implica que B = constante, no interior do material. (b) Mostre, a partir das equações Maxwell, que se B = 0 no interior de um material (supercondutor) a resistividade do mesmo será nula.

2. Mostre a partir da lei de Lenz que o efeito Meissner implica em condutividade perfeita, mas que condutividade perfeita não implica em efeito de Meissner.

3. O campo crítico do estanho a 2 K é 0,02 weber/m^2. Faça um gráfico da magnetização a 2 K de uma amostra de estanho longa e fina em função do campo aplicado.

4. Parte do diagrama de $\mathcal{E}$ em função de k para elétrons num supercondutor aparece mostrada na figura 14-14. (a) Desenhe a curva da densidade de elétrons em função de $\mathcal{E}$ para um supercondutor à $T = 0$ K. (b) Desenhe um gráfico da energia necessária para criar buracos no estado supercondutor e elétrons no estado normal. Este é um gráfico de $(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)$ em função de k; $\mathcal{E}_F$ se encontra no meio da banda proibida para um supercondutor.

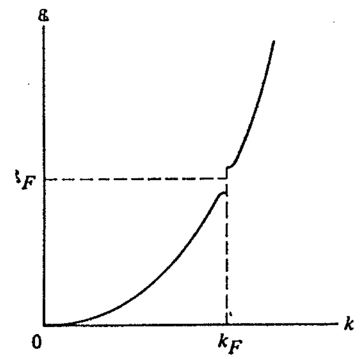


FIGURA 14-14. A energia em função do vetor de onda num supercondutor.

5. Quando dois metais estão separados por um isolante muito fino, os elétrons de um metal podem tunelar através do isolante para o outro metal. Os elétrons fluem até que os níveis de Fermi dos dois metais sejam iguais. Quando uma bateria é conectada entre os dois metais, como na figura 14-15, os níveis de Fermi são deslocados e aparecerá uma corrente se existirem níveis eletrônicos cheios em um dos metais correspondentes a níveis vazios do outro. Desenhe a característica corrente-tensão para as seguintes junções. (a) Metal normal-metal normal. (b) Metal normal-supercondutor. (c) Supercondutor-supercondutor. (Sugestão: A energia de Fermi de um supercondutor se encontra no meio da banda proibida.)

6. Use a lei de indução de Faraday para mostrar que um buraco num supercondutor irá "prender" um fluxo magnético, isto é, $dB/dt = 0$, no buraco. Lembre-se que o campo elétrico $E = 0$ em qualquer caminho no interior do supercondutor que contenha o buraco e também que o efeito Meissner não se aplica ao buraco.

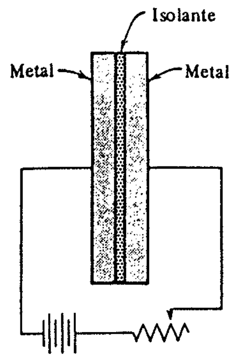


FIGURA 14-15. Circuito considerado no problema 5.

7. Deduza a equação (14-4) para a magnetização, usando (14-2) e (14-3).

8. Mostre a partir de (14-2) e (14-3) que $\chi = -1$ para um supercondutor. Este resultado é consistente com (14-4)?

9. (a) Calcule a magnetização de um mol de oxigênio nas condições normais de temperatura e pressão no campo magnético da Terra. A susceptibilidade do oxigênio é $2{,}1 \times 10^{-6}$ e o campo magnético terrestre vale 5×10^{-5} tesla. (b) Qual a magnetização de saturação de um mol de oxigênio? Seu momento de dipolo magnético vale 2,8 magnétons de Bohr.

10. Calcule a temperatura da amostra do exemplo 14-3 quando o campo magnético é reduzido isoentropicamente de 1 tesla a 1 K a 0,01 tesla, supondo válida a lei de Curie. (Um processo isoentrópico é aquele em que não muda a população dos estados. A magnetização deve portanto permanecer constante.) Este processo é denominado de *desmagnetização adiabática* e é utilizado na física de baixas temperaturas.

11. Qual é a magnetização de um sistema de dois níveis, discutido em conexão com (14-5), quando $\mu B \gg kT$?

12. A partir da figura 14-7 pode-se argumentar que a magnetização devida aos elétrons de condução deve ser proporcional ao número de elétrons situados num intervalo de energia μB em torno do nível de Fermi. (a) Mostre que isto faz com que a susceptibilidade seja dada aproximadamente por

$$\chi = \frac{3\mathcal{N}\mu_b^2}{2kT_F}$$

onde $\mathcal{N}$ é o número de elétrons de condução, μ_b é o magnéton de Bohr e T_F a temperatura de Fermi. (b) Calcule χ para o cobre.

13. (a) Mostre que o calor específico a campo constante c_H para um sistema de dois níveis, discutido em conexão com (14-5), é dado por

$$c_H = \frac{\mathcal{N} k \left(\frac{2\mu B}{kT}\right)^2 e^{2\mu B/kT}}{(e^{2\mu B/kt} + 1)^2}$$

onde $\mathcal{N}$ é o número de átomos do sistema. Este é o calor específico de Schottky. (Sugestão: Tome como zero a energia dos dipolos alinhados na direção do campo.) (b) Qual é a dependência em temperatura de c_H a temperaturas altas e baixas? (c) Faça um esboço de c_H em função de T. Estime (sem calcular) para que temperatura c_H será máximo.

14. Um ferromagnético pode ser considerado como um material paramagnético exceto pelo fato de existir um campo molecular interno H_W que tende a alinhar espontaneamente os dipolos elementares. (a) O material terá magnetização espontânea quando a energia de interação entre o dipolo e o campo molecular for igual à kT_C. Calcule o valor de H_W para o ferro para o qual o momento magnético vale 2,2 magnétons de Bohr e T_C vale 1000 K. (b) Qual é a magnetização de uma amostra de 1 cm^3 de ferro, que tenha um único domínio? (Densidade = 7,9 g/cm^3; peso atômico = 56). (c) Qual é a energia contida no campo?

15. O campo molecular do problema 14 pode ser suposto ser proporcional à magnetização da amostra de modo que $H_W = \lambda M$. (a) Mostre que isto faz com que a susceptibilidade seja dada por

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}$$

onde $T_C = C\lambda$. (b) Calcule o valor de λ para o ferro.

16. Um modelo simples para um material antiferromagnético é uma rede com dois tipos de íons magnéticos tais que os vizinhos mais próximos dos átomos A sejam átomos B. Se as interações antiferromagnéticas forem somente entre vizinhos mais próximos, a magnetização da amostra, acima da temperatura de Curie, pode ser escrita como

$$TM_A = C'(H - \lambda M_B)$$

e

$$TM_B = C'(H - \lambda M_A)$$

Onde C' é a constante de Curie para uma das sub-redes. O campo efetivo na sub-rede A será $H - \lambda M_B$ e λ positivo corresponde a interações antiferromagnéticas entre os átomos A e B. Mostre que nestas condições a susceptibilidade, acima de T_C, será dada por

$$\chi = \frac{C}{T + T_C}$$

onde $C = 2C'$ e $T_C = C'\lambda$.

17. Faça um gráfico de χ^{-1} em função de T para $T > T_C$ para (a) um material paramagnético, (b) um material ferromagnético, (c) um material antiferromagnético, e discuta o significado da intercessão com o eixo dos T.

15

Modelos Nucleares

15

Modelos Nucleares

15-1 INTRODUÇÃO

Nos capítulos anteriores, nossas considerações levaram-nos de átomos para sistemas maiores, moléculas e sólidos, dos quais os átomos são os constituintes. Inverteremos agora essa direção e estudaremos sistemas menores, os núcleos, que são constituintes dos átomos.

Existe uma diferença acentuada entre o estudo teórico dos átomos, ou de sistemas de átomos, e o estudo teórico dos núcleos. Muito antes que uma teoria que descrevesse as propriedades dos átomos tivesse sido desenvolvida, a natureza básica das forças eletromagnéticas que atuam sobre os elétrons nos átomos já era conhecida nos seus mínimos detalhes. Entretanto, durante a maior parte do período em que a compreensão das propriedades nucleares era desenvolvida, sabia-se muito pouco sobre os detalhes das forças nucleares que atuam sobre os prótons e os nêutrons nos núcleos. Apesar de dispormos atualmente de um conjunto de informações bastante completo sobre as forças nucleares, constata-se que elas são demasiadamente complicadas, não tendo sido possível até agora usar esse conhecimento para construir uma *teoria* ampla dos núcleos. Em outras palavras, nós não podemos explicar todas as propriedades dos núcleos em função das propriedades das forças nucleares que atuam sobre seus prótons e nêutrons. Existem entretanto diversos *modelos* ou teorias rudimentares cuja validade é restrita. Cada um deles pode explicar um certo número limitado de propriedades nucleares usando argumentos que não envolvem todos os detalhes das forças nucleares. Muito embora o desenvolvimento de uma teoria ampla esteja em constante progresso, um estudo introdutivo dos núcleos é ainda fundamentalmente o estudo dos vários modelos nucleares. Neste capítulo analisaremos os modelos mais importantes e os utilizaremos para descrever e explicar as propriedades dos núcleos e de seus estados fundamentais. No Capítulo 16, estes modelos são empregados no estudo de núcleos em seus estados excitados e na análise de transições espontâneas que ocorrem entre estados nucleares (decaimento nuclear, incluindo a radioatividade) e transições induzidas artificialmente (reações nucleares, incluindo fissão e fusão). As propriedades detalhadas das forças nucleares são tratadas no Capítulo 17, onde estudamos as partículas elementares que são constituintes dos núcleos.

Uma diferença profunda entre o estudo experimental dos átomos e dos núcleos decorre da diferença entre as suas energias características. A energia característica dos núcleos é da or-

dem de 1 MeV. Por exemplo, nós vimos no Capítulo 6 que o potencial nuclear atrativo experimentado por um nêutron quando está em um núcleo é de alguns MeV e a altura de uma barreira coulombiana repulsiva que separa dois núcleos carregados positivamente é também de alguns MeV. Veremos um pouco mais à frente que essa mesma ordem de grandeza caracteriza a energia de ligação de um próton ou nêutron em um núcleo típico assim como a energia de separação entre seu estado fundamental e o primeiro estado excitado. A energia característica dos átomos é da ordem de 1 eV. Devido a este valor relativamente pequeno (não muito maior do que a energia térmica à temperatura ambiente $kT \simeq 0{,}025$ eV), os átomos são facilmente excitáveis e eles têm pouca dificuldade em se combinar para formar moléculas e sólidos. Com relação aos núcleos, circunstâncias muito especiais são necessárias para que se excitem, pois a energia característica deles é bastante alta. Weisskopf descreveu bem a situação:

"No nosso meio ambiente imediato, os núcleos atômicos existem somente nos respectivos estados fundamentais; eles influenciam o mundo em que vivemos apenas por sua carga e massa e não pelas suas proprie-

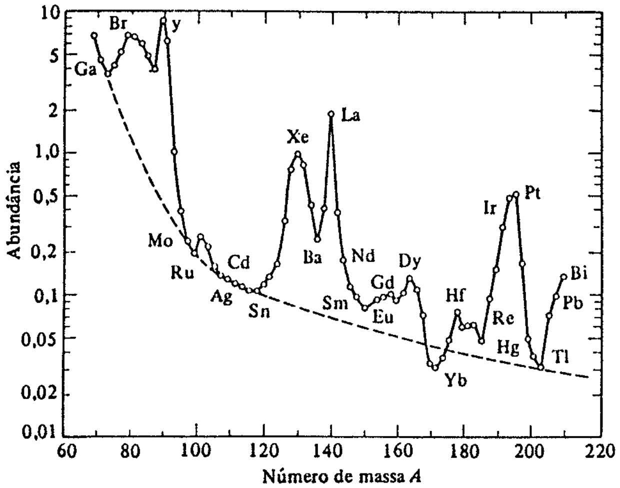


FIGURA 15-1. A abundância relativa dos elementos. Observe as intensas flutuações superpostas a um fundo decrescente com o número de massa *A*.

dades dinâmicas complexas. Na verdade, todos os fenômenos nucleares interessantes . . . se manifestam somente sob condições que nós mesmos criamos em máquinas aceleradoras. É, de certa forma, um mundo criado pelo homem.

Ele não é, todavia, completamente feito pelo homem. Os centros de todas as estrelas são regiões do universo onde ocorrem reações nucleares e onde a dinâmica nuclear ocupa um papel essencial no curso descrito pela natureza. Assim, os fenômenos nucleares são as bases de nossa fonte de energia na Terra, nos reatores como também no sol. Mas a física nuclear é ainda mais importante para o mundo em que vivemos sob o ponto de vista da história do universo. A composição da matéria como nós a vemos hoje é uma conseqüência das reações nucleares que ocorreram muito tempo atrás nas estrelas ou nas explosões de estrelas, e em condições tais que procuramos simular em nossas máquinas aceleradoras numa escala microscópica. Assim, a base material do mundo em que vivemos decorre das leis da física nuclear. Não posso ilustrar melhor a interconexão de todos os acontecimentos da natureza, a rede fortemente ligada das leis da física, do que mostrando o mapa de abundância dos elementos em nossa região do universo (veja figura 15-1). Cada máximo e mínimo na curva de abundância corresponde a uma peculiaridade da dinâmica nuclear, aqui uma camada fechada, ali uma alta seção de choque de nêutrons, ou uma baixa energia de ligação. Se a ressonância de 7,65 MeV no carbono não existisse, então, de acordo com Holye e Salpeter, praticamente nenhum carbono teria sido formado e provavelmente não nos seria possível contemplar estes problemas. Cada vez que sondamos a natureza – seja estudando a estrutura dos núcleos, seja aprendendo sobre macromoléculas, sobre partículas elementares ou sobre estrutura dos sólidos – sempre obtemos alguma parte essencial deste grande universo" (Retirado de "Problems of Nuclear Structure", de Victor Weisskopf, *Phsysics Today* 14: 7, 1961.)

15-2 UMA VISÃO GERAL DE ALGUMAS PROPRIEDADES NUCLEARES

Iniciaremos nossa análise recordando rapidamente aquilo que aprendemos sobre os núcleos durante o estudo de átomos e moléculas; incluiremos também novas informações que são aliás, em grande parte, obtidas a partir deste estudo. Começaremos com uma apresentação sucinta dessas novas informações e posteriormente discutiremos em detalhes cada uma delas:

1. Aprendemos (Capítulo 4) que a massa de um núcleo é apenas levemente inferior à massa de um átomo contendo esse núcleo. Assim, a massa nuclear é aproximadamente igual ao número inteiro *A* multiplicado pela massa de um átomo de hidrogênio, ou seja, *A* vezes a massa de um *próton*, o núcleo de um átomo de hidrogênio. O número *A*, chamado *número de massa*, é o inteiro mais próximo do peso atômico do átomo contendo o núcleo em questão. Também aprendemos (Capítulos 4 e 9) que a carga de um núcleo é exatamente igual ao *número atômico* *Z* do átomo correspondente multiplicado pela carga (com o sinal trocado) de um elétron, ou seja, *Z* vezes a carga de um próton. O número atômico determina a posição de um átomo na tabela periódica dos elementos. Essa tabela (Capítulo 9) mostra que *A* é aproximadamente igual a $2Z$, exceto para o átomo mais abundante de hidrogênio, para o qual $Z = A = 1$.

2. Análises de espalhamento de partículas α por núcleos correspondentes a valores de *A* pequenos (Capítulo 4) mostraram que os raios de tais núcleos são ligeiramente inferiores a 10 F; o raio utilizado nestes trabalhos é definido como sendo a distância entre o centro do núcleo e o ponto em que o potencial sentido pela partícula α começa a se afastar de um potencial coulombiano. Análises da taxa de emissão de partículas α por núcleos radioativos possuindo *A* elevado (Capítulo 6) indicaram que os raios destes núcleos, definidos da mesma maneira, são aproximadamente iguais a 9 F. O símbolo F representa uma unidade de comprimento, chamada *fermi*, usada em física nuclear. Seu valor é

$$1\,\text{F} = 1 \times 10^{-15}\ \text{m} \tag{15-1}$$

Observe que este comprimento, característico dos núcleos, é cinco ordens de grandeza inferior ao comprimento 1 Å, característico dos átomos ($1\,\text{Å} = 1 \times 10^{-10}$ m).

3. Tanto as análises de espalhamento de partículas quanto as de emissão de partículas α mostraram que, além de uma força coulombiana repulsiva, existe uma *força nuclear* que é *atrativa*, agindo entre essas partículas e os núcleos. Outra conclusão obtida é que a força nuclear é de *curto alcance*, isto é, ela atua de maneira apreciável somente sobre uma distância inferior a 10 F. As análises também indicaram que a força nuclear é *intensa*, comparada à força coulombiana, pois ela predomina sobre esta – que é repulsiva – produzindo uma força resultante, atrativa sobre as partículas que se encontram muito próximas do núcleo. Experiências recentes envolvendo o espalhamento de prótons por prótons mostram que o alcance das forças nucleares é da ordem de 2 F e que o valor da energia negativa associada a uma força atrativa é aproximadamente 10 vezes maior do que a energia coulombiana quando os dois prótons se encontram separados por essa distância. Além disso, experiências relativas ao espalhamento de prótons por nêutrons indicam que a força nuclear é *independente da carga*. Isto significa dizer que a força nuclear entre prótons e nêutrons é a mesma que aquela entre prótons e prótons ou aquela entre nêutrons e nêutrons (exceto pelos efeitos relativos ao princípio de exclusão que existem somente nos dois últimos casos). Embora as experiências de espalhamento – que fornecem uma

prova experimental direta sobre a independência da carga das forças nucleares – sejam relativamente recentes, já se supunha desde longo tempo que a força nuclear teria essa propriedade simplificadora. Trataremos de experiências envolvendo espalhamento no Capítulo 17; discutiremos posteriormente algumas outras evidências relativas à independência de carga no presente capítulo e também no Capítulo 16. Até essa ocasião, suporemos que as forças nucleares são independentes da carga. Finalmente, deve ser mencionado que a força nuclear é incomparavelmente mais intensa do que a força gravitacional; para o caso de dois prótons separados por uma distância inferior a 2 F, a razão entre os valores das energias associadas com a força nuclear e com a força gravitacional é da ordem de 10^{40}.

4. Já foi mencionado (Capítulos 8 e 10) que os núcleos têm momentos dipolares magnéticos. Eles são gerados pelos momentos dipolares magnéticos intrínsecos dos prótons e dos nêutrons e pelas correntes que circulam nos núcleos devido ao movimento dos prótons. Os momentos dipolares magnéticos nucleares são estudados através de um equipamento de espectroscopia ótica de altíssima resolução capaz de medir o *desdobramento hiperfino* dos níveis de energia do átomo resultantes da interação desses momentos com o campo magnético produzido pelos elétrons do átomo. O valor da energia de interação $\overline{\Delta E}$ depende da orientação do momento dipolar magnético nuclear no campo magnético interno e é dado pela equação

$$\overline{\Delta E} = C[f(f+1) - i(i+1) - j(j+1)] \qquad (15\text{-}2)$$

onde j, i e f são números quânticos que especificam respectivamente os valores do momento angular eletrônico do átomo, do momento angular do núcleo e do momento angular total. Esta equação é análoga à (10-15), que descreve a energia de interação spin-órbita atômica. A constante C é proporcional ao valor do *momento dipolar magnético nuclear* μ. Medidas de $\overline{\Delta E}$, e conseqüentemente de C, mostram que, para todos os núcleos, μ é da ordem do *magnéton nuclear* μ_n. Esta quantidade é

$$\mu_n = \frac{e\hbar}{2M} = 0{,}505 \times 10^{-26}\ \text{A-m}^2 \simeq 10^{-3}\,\mu_b \qquad (15\text{-}3)$$

onde M é a massa do próton e μ_b é o magnéton de Bohr. Medidas do desdobramento hiperfino também mostram que o sinal do momento dipolar magnético nuclear (que indica a orientação relativa entre o vetor momento dipolar magnético e o vetor momento angular do núcleo) é positivo (paralelo) em alguns casos e negativo (antiparalelo) em outros. Núcleos com A e Z pares têm $\mu_n = 0$.

5. O número quântico i correspondente ao momento angular total do núcleo, usualmente chamado de *spin nuclear*, pode ser obtido pela simples contagem do número de níveis de energia de um multiplete do desdobramento hiperfino. Se o multiplete estiver associado a um valor de j superior ao de i, então f pode possuir $2i + 1$ valores diferentes, o que implica na existência de $2i + 1$ níveis de energia diferentes. Foi constatado que i é um número inteiro para núcleos de A par, que $i = 0$ se Z for também par e que i é um semi-inteiro para núcleos de A ímpar. O valor I do momento angular total do núcleo relaciona-se com i através da expressão $I = \sqrt{i(i+1)}\hbar$. O momento angular total de um núcleo é formado pelos momentos angulares intrínsecos de seus prótons e nêutrons e também pelos momentos angulares orbitais devido ao movimento destas partículas dentro do núcleo. Deve ser ressaltado que em física núclear a palavra *spin* freqüentemente refere-se ao momento angular *total* do núcleo, enquanto que em física atômica esse termo é usado apenas para designar momentos angulares intrínsecos. Quando houver possibilidade de uma confusão, usaremos a terminologia momento angular de spin, intrínseco, (s) ao referirmos à componente do momento angular de uma partícula que não se relaciona com o momento angular orbital (por exemplo, o número quântico do momento angular de spin, intrínseco, dos prótons ou dos elétrons é dado por $s = 1/2$).

6. O *caráter de simetria* da autofunção de um sistema formado por dois ou mais núcleos da mesma espécie (Capítulo 9) está intimamente ligado ao spin de um núcleo. O estudo dessa simetria é feito através da análise dos espectros de moléculas diatômicas contendo dois núcleos idênticos (Capítulo 12). Constatou-se que se o número quântico i relativo ao spin desses núcleos for inteiro (núcleos de A par), eles correspondem a um tipo simétrico, ou seja, são bósons; se i for semi-inteiro (núcleos de A ímpar), correspondem a um tipo anti-simétrico, ou seja, são férmions. Tais espectros moleculares propiciam também medidas independentes de i, permitindo uma confirmação dos valores obtidos através do desdobramento hiperfino.

7. Como vimos anteriormente, os núcleos são formados por prótons e nêutrons. O *nêutron* é uma partícula sem carga elétrica e, em relação ao próton, de massa bastante próxima e com exatamente o mesmo momento angular spin intrínseco e o mesmo caráter de simetria ($s = 1/2$, anti-simétrico). Um núcleo com número de massa A e número atômico Z contém A *núcleons*, uma palavra usada para prótons e nêutrons, dos quais Z são prótons e A-Z são nêutrons. Essa regra conduz obviamente a uma massa e a uma carga em concordância com o visto no item 1.

Antes da descoberta do nêutron, pensava-se que um núcleo de número de massa A e número atômico Z contivesse A prótons e $A - Z$ elétrons. Esta regra também está em concordância com o item 1, mas nós vimos que a energia de ponto zero é irrealisticamente alta se uma partícula tão leve como um elétron seja confinada numa região tão pequena como a de um núcleo (Capítulo 6). Além disso, o spin e o caráter de simetria de núcleos compostos por prótons e nêutrons estão, em todos os casos, em concordância com as medidas descritas nos itens 5 e 6. Para os núcleos nos quais A é par e Z é ímpar e supondo-se que eles sejam formados por prótons e elétrons, constata-se que o spin e o caráter de simetria não se encontram em concordância com tais medidas.

EXEMPLO 15-1

O número e o número atômico do núcleo correspondentes à variedade mais abundante do nitrogênio são: $A = 14$ e $Z = 7$. Os valores medidos do spin nuclear e do caráter de simetria desse núcleo são: $i = 1$, simétrico (veja exemplos 12-4 e 12-5). Mostre que o spin e o caráter de simetria não estão em concordância com a hipótese de que os núcleos contêm A prótons e $A - Z$ elétrons. Mostre também que estão em concordância com a hipótese de que os núcleos contêm A núcleons, dos quais Z são prótons e $A - Z$ são nêutrons.

Se o núcleo contivesse 14 prótons e 7 elétrons, conteria um número ímpar de partículas (14 + 7 = 21), todas elas possuindo números quânticos semi-inteiros para o momento angular de spin, intrínseco (todas elas têm $s = 1/2$). As regras de composição de números quânticos de momento angular apresentadas na seção 8-5 deixam claro que, tenham ou não essas partículas um momento angular orbital, o número quântico correspondente ao momento angular total de cada uma delas será necessariamente semi-inteiro, pois os números quânticos do momento angular orbital são sempre inteiros. Assim, para um núcleo contendo um número ímpar dessas partículas, o número quântico do seu momento angular total será também semi-inteiro. Em outras palavras, o spin nuclear do núcleo em questão seria semi-inteiro, em desacordo com os resultados experimentais.

Com base na discussão da seção 9-3, pode-se concluir que o caráter de simetria de um núcleo contendo um número ímpar de partículas anti-simétricas é necessariamente anti-simétrico. A razão disto é que uma troca de índices de dois desses núcleos corresponde a um número ímpar de troca de índices das partículas anti-simétricas. A autofunção total do sistema fica então afetada de um sinal negativo, proveniente de uma potência ímpar de menos um, o que mostra que ela é anti-simétrica. Novamente vemos que o núcleo de nitrogênio não pode ser formado por 14 prótons e 7 elétrons, pois um número ímpar de partículas corresponderia a um caráter de simetria que não é o observado.

Se o núcleo contivesse 7 prótons e 7 nêutrons, o número total de partículas seria 14, um número par. Como os nêutrons têm o mesmo momento angular spin intrínseco e o mesmo caráter de simetria que os prótons (ou elétrons), vemos que o núcleo deverá ser simétrico porque numa troca de índices de dois núcleos a autofunção total será afetada por uma potência par de menos um, ou seja, permanece inalterada. Seu spin nuclear deverá ser inteiro, pois um sistema formado por número par de partículas possuindo números quânticos de momento angular de spin intrínseco semi-inteiros precisa ter um número quântico de momento angular total inteiro. Ambas predições são confirmadas pelos resultados experimentais. ▲

Alguns anos antes da sua descoberta, Rutherford sugeriu a existência de uma partícula possuindo as propriedades daquela que agora chamamos nêutron. Pesquisadores começaram então a planejar experiências para detectá-la. Tal empreendimento era difícil porque, possuindo carga elétrica nula, o nêutron não ioniza facilmente os átomos em sua passagem através da matéria e a maior parte dos sistemas de detecção de partículas depende de uma ionização. Em 1932, Chadwick foi bem sucedido ao detectar nêutrons emitidos por núcleos de berílio quando estes eram bombardeados por partículas provenientes de uma fonte radioativa. Ele usou um contador Geiger atrás de uma camada de parafina. Os nêutrons colidem com prótons na parafina, transferindo uma fração apreciável de sua energia cinética. Os prótons então penetram no contador Geiger, onde são contados com bastante eficiência pois são partículas carregadas e muito ionizantes. O esquema experimental é apresentado na figura 15-2.

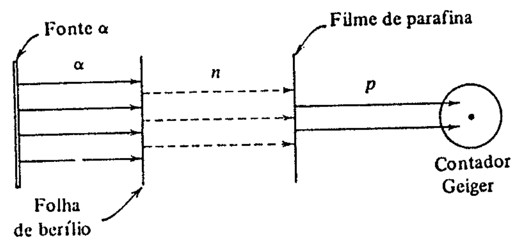


FIGURA 15-2. Uma representação esquemática do dispositivo experimental usado por Chadwick na descoberta do nêutron.

8. Muitos núcleos não têm uma forma esférica, assemelhando-se mais a um elipsóide. As primeiras evidências deste fato vieram com as medidas precisas do desdobramento hiperfino dos níveis de energia dos átomos constituídos por esses núcleos. Se a separação hiperfina dependesse exclusivamente da energia correspondente à orientação do momento dipolar magnético nuclear no campo magnético interno do átomo, como foi suposto em (15-2), a analogia com (10-15) para a interação spin-órbita implicaria que os desdobramentos hiperfinos nos esquemas de níveis de energia atômica obedecessem a uma *regra de intervalos* do tipo da de Landé (10-16). Entretanto, desacordos desta regra foram observados no desdobramento hiperfino de muitos átomos. Tais desacordos indicam que para esses átomos o desdobramento hiperfino é parcialmente devido a uma interação elétrica entre uma distribuição elipsoidal da carga nuclear e o campo elétrico atômico. Isto significa que nesses átomos a energia depende tanto da orientação da distribuição de carga nuclear elipsoidal no campo elétrico interno do átomo como da orientação do momento dipolar magnético nuclear no campo magnético interno do átomo.

O desvio observado da distribuição de carga nuclear com relação a uma simetria esférica é representado pelo *momento quadrupolar elétrico* nuclear q. Como é ilustrado na figura 15-3, $q > 0$ significa que a distribuição de carga elipsoidal se encontra alongada na direção de seu eixo de simetria, sendo que uma alongação maior corresponde a valores maiores de q. Para $q < 0$, a distribuição de carga elipsoidal se encontra achatada na direção de seu eixo de simetria, sendo

que um achatamento maior corresponde a valores de q mais negativos. Uma definição mais precisa de q será dada na seção 15-10.

Para núcleos com spin $i \geqslant 1$, as medidas de desdobramento hiperfino mostram que existem casos apresentando momento quadrupolar elétrico $q > 0$ e também casos apresentando $q < 0$. Entretanto, para núcleos com $i = 0$ ou $i = 1/2$, estas medidas sempre indicaram $q = 0$; isto é, nenhum desvio da forma esférica foi observado por estas medidas nesses núcleos. É fácil

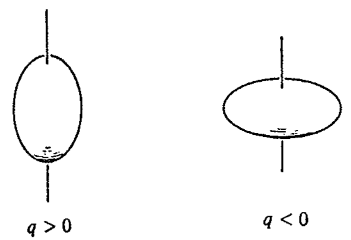


FIGURA 15-3. *Esquerda*: Uma distribuição de carga alongada correspondente a um momento quadrupolar q positivo (forma de uma bola de futebol americano). *Direita*: Uma distribuição de carga oblonga (forma de um comprimido) corresponde a um momento quadrupolar negativo. Ambos os elipsóides são simétricos em relação ao eixo que contém seus centros.

ver por que razão um núcleo deverá ter uma forma esférica se tiver um spin nuclear nulo. Com efeito, se o spin nuclear for nulo, não haverá uma orientação particular no espaço pois não há um vetor momento angular total que necessite manter uma componente constante em uma dada direção. Podemos pensar que o núcleo percorre, em uma rápida sucessão, todas as possíveis orientações no espaço. Assim, mesmo que ele não seja esférico na realidade, não poderíamos constatar isso através de medidas de desdobramento hiperfino porque estas medidas, assim como a maioria de outros efeitos observáveis, dependem apenas da média no tempo da forma nuclear. Dito de uma outra maneira, a maioria das medidas não tem uma resolução em tempo suficiente para detectar uma forma nuclear instantânea. Entretanto, medidas baseadas em reações nucleares têm. Como será discutido no próximo capítulo, estas medidas mostram que muitos núcleos com spin nuclear $i = 0$ são realmente não-esféricos, embora isso não possa ser determinado através do desdobramento hiperfino. Argumentos de simetria mais complicados mostram que os núcleos possuindo spin nuclear $i = 1/2$ também são observados como esféricos em medidas de desdobramento hiperfino ou outras que utilizem uma média no tempo.

Os maiores valores de q foram encontrados para núcleos na região dos elementos de terra rara. No caso extremo estudado, a distribuição de carga elipsoidal é tal que o eixo maior coincide com o eixo de simetria e excede de 30% o eixo menor. Contudo, para núcleos típicos com $i \geqslant 1$, a diferença entre os eixos maior e menor é de apenas alguns por cento. Dessa forma, na maior parte das análises, a hipótese que os núcleos típicos são esféricos é uma boa aproximação, em particular porque mais da metade dos núcleos possui $i = 0$, aparentando justamente serem esféricos.

15-3 FORMAS E DENSIDADES NUCLEARES

Iniciaremos uma discussão pormenorizada dos núcleos analisando os resultados das medidas de suas formas. As medidas mais diretas e precisas envolvem experiências de espalhamento de elétrons, de energia cinética de várias centenas de MeV, por alvos de pequena espessura contendo átomos cujos núcleos desejamos estudar. Como as forças nucleares não atuam sobre um

elétron, seu espalhamento é devido à sua interação coulombiana com a distribuição de carga nuclear. Um elétron desviado de sua trajetória de um ângulo apreciável teve uma única colisão frontal com o núcleo, num processo análogo ao espalhamento de partículas α pelos núcleos (veja seção 4-2). Por essa razão, medidas de espalhamento de elétrons devem ser capazes de fornecer informações sobre a distribuição de carga nuclear como por exemplo sobre a sua forma. Naturalmente, essa distribuição de carga refere-se apenas à distribuição de prótons no núcleo, mas muitas outras evidências adicionais indicam que os nêutrons têm a mesma distribuição que os prótons.

Este método pode ser entendido como se usássemos um "microscópio eletrônico" para "ver" a distribuição de carga. O que é na realidade visto não é propriamente a distribuição de carga e sim uma figura de difração produzida pelo espalhamento da função de onda do elétron. Qualitativamente, nós sabemos que a separação angular θ entre mínimos adjacentes da figura de difração devem obedecer a relação de difração usual (veja Capítulo 3)

$$\theta \simeq \frac{\lambda}{r'} \tag{15-4}$$

onde λ é o comprimento de onda de de Broglie do elétron e r' é o raio da distribuição de carga. Assim, a medida de θ dá imediatamente um valor aproximado de r' pois λ pode ser calculado a partir da energia cinética do elétron, que é conhecida.

EXEMPLO 15-2

Elétrons de energia cinética $K = 500$ MeV são espalhados por um alvo, cujos núcleos possuem uma distribuição de carga de raio r', produzindo uma figura de difração onde a separação média entre os mínimos é de $\theta \simeq 30°$. Avaliar r'.

Em primeiro lugar, precisamos determinar o comprimento de onda de de Broglie a partir do momento linear p do elétron. Como a energia total E dos elétrons é muito maior que sua energia de repouso $m_0c^2 = 0{,}51$ MeV, devemos usar expressões relativísticas que são válidas nesse limite

$$p = \frac{E}{c} = \frac{K}{c}$$

$$= \frac{500 \text{ MeV}}{3 \times 10^8 \text{ m/s}} \times \frac{1 \text{ J}}{6{,}2 \times 10^{12} \text{ MeV}} = 2{,}7 \times 10^{-19} \text{ kg-m/s}$$

A relação de de Broglie fornece

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$= \frac{6{,}6 \times 10^{-34} \text{ J-s}}{2{,}7 \times 10^{-19} \text{ kg-m/s}} = 2{,}4 \times 10^{-15} \text{ m}$$

Transformando θ em radianos e utilizando (15-4), obtemos

$$r' \simeq \frac{\lambda}{\theta}$$

$$\simeq \frac{2{,}4 \times 10^{-15} \text{ m}}{0{,}53 \text{ rad}} = 4{,}5 \times 10^{-15} \text{ m} = 4{,}5 \text{ F}$$

para um valor aproximado do raio da distribuição de carga.

Uma determinação precisa da distribuição de carga nuclear pode ser obtida se as formas das figuras de difração são analisadas quantitativamente. Para isto é necessário adicionar as parcelas da função de onda do elétron que foram espalhadas por cada região do núcleo, ponderadas por uma densidade de carga suposta para essa região, e levando em consideração as diferenças de fase que produzem interferências construtivas ou destrutivas segundo os diferentes ângulos da figura de difração. A distribuição de carga suposta é então mudada gradativamente até que os resultados teóricos coincidam da melhor maneira possível com a figura de difração medida. Constatou-se que este ajuste é muito sensível aos detalhes da distribuição de carga de tal forma que ela pode ser determinada mesmo se a figura de difração apresenta apenas um mínimo. Este tipo de análise relaciona-se com os cálculos de espalhamento de Schroedinger unidimensionais do Capítulo 6. As dificuldades no presente caso são entretanto maiores devido ao caráter tridimensional e relativístico da análise e também devido ao tratamento relativista, que implica no uso da versão de Dirac da mecânica quântica. Por isso, limitar-nos-emos à apresentação dos resultados.

Na figura 15-4, mostra-se o dispositivo experimental usado por Hofstadter e colaboradores para medir o espalhamento de elétrons de alta energia por vários núcleos. Os elétrons são produzidos em um acelerador linear, que aparece parcialmente na figura. Seu funcionamento se assemelha a uma versão em grande escala dos canhões de elétrons usados em microscópios eletrônicos ou em tubos de televisão. Os elétrons são espalhados por uma folha muito fina, cujos átomos são constituídos pelos núcleos a estudar, situada no centro da câmara de espalhamento, no interior da qual se faz o vácuo. Após o espalhamento, os elétrons são detectados por um

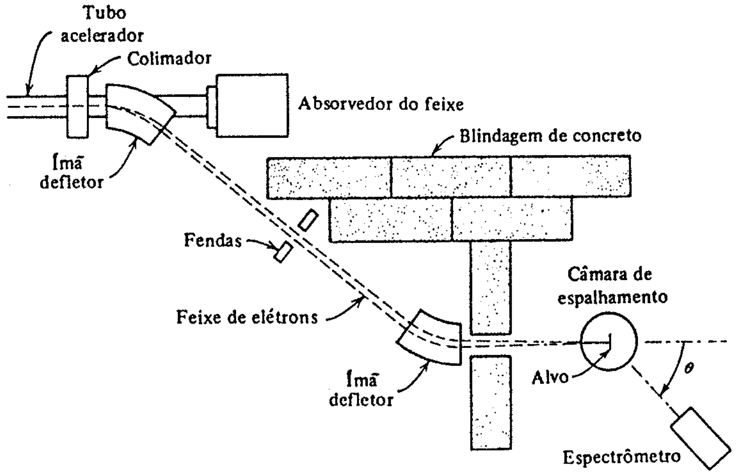


FIGURA 15-4. Um dispositivo experimental usado para estudar o espalhamento de elétrons de alta energia por um alvo de núcleos. Somente um trecho do acelerador linear de elétrons é mostrado. Na realidade, o acelerador é constituído por um tubo muito comprido, em cujo interior é feito o vácuo e ao longo do qual campos de radiofreqüência aceleram os elétrons até a energia desejada.

espectrômetro, o qual determina também as energias cinéticas deles através do encurvamento das trajetórias desses elétrons em um campo magnético. Somente os elétrons espalhados elasticamente são contados, isto é, aqueles cuja energia cinética é igual à dos elétrons do feixe incidente menos uma pequena quantidade de energia absorvida no recuo dos núcleos. Essa condição

garante que os núcleos não sejam excitados neste processo, permitindo que a distribuição de carga de seu estado fundamental seja determinada.

A figura 15-5 mostra os resultados obtidos no espalhamento de elétrons de 420 MeV pelo ^6C, um núcleo de número de massa pequeno. No eixo das ordenadas, encontra-se a seção de choque diferencial de espalhamento $d\sigma/d\Omega$, quantidade definida em (4-8) e que é proporcional

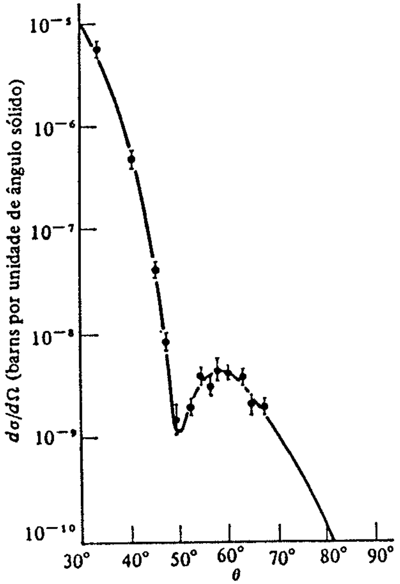


FIGURA 15-5. A distribuição angular dos elétrons espalhados pelo ^6C, correspondente a um feixe incidente de 420 MeV. A grandeza usada na medida do número de elétrons espalhados em função do ângulo de espalhamento é a seção de choque diferencial de espalhamento $d\sigma/d\Omega$. Ela é definida em termos de uma unidade de área normalmente usada em física nuclear denominada barn; 1 bn = 10^{-24} cm². A curva é o melhor ajuste aos dados experimentais obtido através da análise de espalhamento descrita no texto.

ao número de elétrons espalhados em cada ângulo. Os pontos com as respectivas barras de erro representam os valores experimentais e a curva contínua representa o melhor ajuste experimental desses dados obtidos na análise. A distribuição radial da *densidade de carga nuclear* $\rho(r)$, deduzida dessa distribuição angular, corresponde ao ^6C e é uma das curvas apresentadas na figura 15-6.

Para uma dada energia dos elétrons incidentes, as figuras de difração observadas para núcleos de número de massa A mais elevado apresentam mínimos adicionais, cada vez mais próximos entre si à medida que A aumenta. Este fato, juntamente com a equação (15-4), nos mostra que o raio da distribuição de carga aumenta com o aumento de A. Resultados quantitativos são apresentados na figura 15-6, onde as curvas representam as densidades de carga $\rho(r)$ obtidas para um certo número de núcleos. Todas essas densidades de carga podem ser reproduzidas com bastante precisão através da equação empírica

$$\rho(r) = \frac{\rho(0)}{1 + e^{(r-a)/b}} \qquad (15\text{-}5)$$

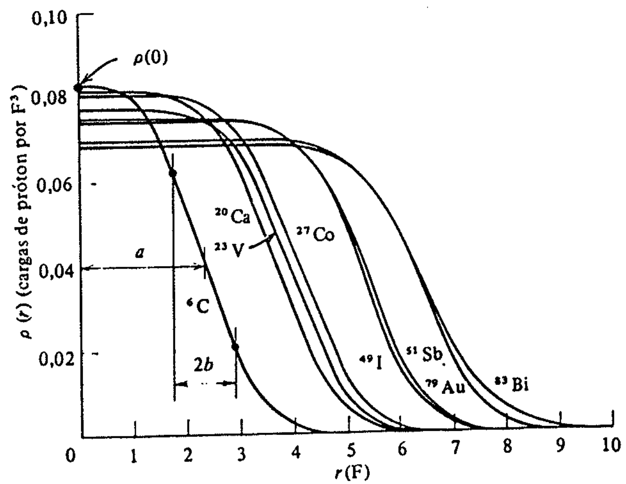


FIGURA 15-6. As densidades de carga de alguns núcleos. A curva referente ao ^6C corresponde à distribuição angular apresentada na figura 15-5. O parâmetro a – correspondente ao raio à meia altura –, a espessura superficial $2b$ e a densidade de carga no interior $\rho(0)$ são apresentadas para o ^6C.

cujos parâmetros a e b têm os valores

$$a = 1{,}07\ A^{1/3} \times 10^{-15}\ \text{m} = 1{,}07 A^{1/3}\ \text{F} \qquad (15\text{-}6)$$

$$b = 0{,}55 \times 10^{-15}\ \text{m} = 0{,}55\ \text{F} \qquad (15\text{-}7)$$

Com base na figura 15-6 e nas equações (15-5, 6 e 7), podemos então esboçar as seguintes conclusões:

1. A densidade de carga dos núcleos, que é essencialmente a distribuição de prótons nos núcleos, é constante no seu interior e cai rapidamente a zero na superfície nuclear.

2. O raio, para o qual a densidade de carga possui a metade do valor relativo ao interior do núcleo, aumenta lentamente à medida que aumenta o número de núcleons A no núcleo. Mais precisamente, o raio a é proporcional a $A^{1/3}$.

3. A espessura da superfície nuclear é dada aproximadamente pela quantidade $2b$, uma vez que a maior parte da variação do fator $1/[1 + e^{(r-a)/b}]$ de um no interior e próximo de zero no exterior, ocorre para quando r varia de $a - b$ a $a + b$. O valor $2b$ da espessura superficial é aproximadamente o mesmo para todos os núcleos.

4. O valor $\rho(0)$ da densidade de carga no interior do núcleo diminui lentamente à medida que A aumenta.

5. Se fizermos a hipótese de que a distribuição de prótons no núcleo é a mesma que a distribuição de nêutrons (existem certas evidências para esta hipótese), então a densidade de carga $\rho(r)$, que representa a densidade de prótons no núcleo, é a mesma que a *densidade de massa* $\rho_M(r)$, que representa a densidade de todos os núcleons no núcleo, exceto por um fator proporcional a Z/A, razão entre o número de prótons e o número total de núcleons presentes no núcleo. Isto é

$$\rho(r) \propto \frac{Z}{A}\rho_M(r) \tag{15-8}$$

Assim, o fato de $\rho(0)$ decrescer quando A aumenta é inteiramente devido à diminuição da razão Z/A quando A aumenta. (A tabela periódica mostra que $Z/A \simeq 1/2$ para $A \simeq 40$ enquanto que $Z/A \simeq 1/2{,}5$ para $A \simeq 240$.) Isto indica que *o valor no interior da densidade de massa $\rho_M(0)$ é aproximadamente o mesmo para todos os núcleos.*

EXEMPLO 15-3

Determine aproximadamente a densidade de massa no interior de um núcleo.

Resultados aproximados podem ser obtidos facilmente observando que a razão entre a densidade de um núcleo e a densidade de um sólido, contendo átomos com o núcleo em questão, é

$$\frac{\text{densidade do núcleo}}{\text{densidade da matéria sólida}} \propto \left[\frac{\text{volume do núcleo}}{\text{volume do átomo}}\right]^{-1} \propto \left[\left(\frac{\text{raio do núcleo}}{\text{raio do átomo}}\right)^3\right]^{-1}$$

Para todos os núcleos

$$\frac{\text{raio do núcleo}}{\text{raio do átomo}} \sim 10^{-5}$$

Por exemplo, o raio da camada externa do átomo de ^{6}C é ligeiramente inferior a 2 Å = 2×10^{-10} m, enquanto que o raio a meia altura de sua distribuição de massa ou de carga nuclear é um pouco superior a 2 F = 2×10^{-15} m. Logo,

$$\frac{\text{densidade do núcleo}}{\text{densidade da matéria sólida}} \sim 10^{15}$$

Como a densidade da matéria sólida é da ordem de 10^3 kg/m^3, encontramos que a densidade de um núcleo tem o valor extremamente alto

$$\text{densidade do núcleo} \sim 10^{18}\ \text{kg/m}^3$$

As densidades dos núcleos são então aproximadamente 15 ordens de grandeza superiores às densidades usuais do mundo macroscópico. Assim, não é surpreendente que outras propriedades dos núcleos possam diferir tremendamente das propriedades dos objetos macroscópicos. ▲

15-4 MASSAS E ABUNDÂNCIAS NUCLEARES

Medidas bastante precisas de massas nucleares fornecem informações sobre algumas das propriedades nucleares mais básicas. Atualmente as massas de átomos possuindo um Z particular, mas possivelmente uma mistura de A, podem ser obtidas com vários algarismos significativos através de técnicas químicas e do conhecimento do número de Avogadro. Como a massa de um núcleo difere da massa do átomo correspondente de uma quantidade conhecida, estas técnicas possibilitam determinações precisas das massas nucleares. Entretanto, para as determinações extremamente precisas que são necessárias no estudo dos núcleos, precisamos usar as técnicas físicas de *espectrometria de massa* ou de *equilíbrio energético em reações nucleares*. Estas duas técnicas fornecem informações sobre as massas de átomos, de um particular Z e A. Destas massas, as massas dos *núcleos* correspondentes podem ser determinadas eliminando-se Z vezes a massa do elétron. O equivalente em massa das energias de ligação eletrônicas são suficientemente pequenas e podem ser desprezadas.

Entre os diversos tipos de espectrômetro de massa encontra-se o modelo Bainbridge, ilustrado na figura 15-7. A fonte produz átomos ionizados de carga $+Ze$, de massa M e com uma certa distribuição de velocidades. Estes átomos percorrem no vácuo uma região onde campos elétrico e magnético cruzados agem como um filtro de velocidade, pois essa região só é totalmente atravessada pelos átomos cuja velocidade v satisfaz a equação

$$ZeE = BZev$$

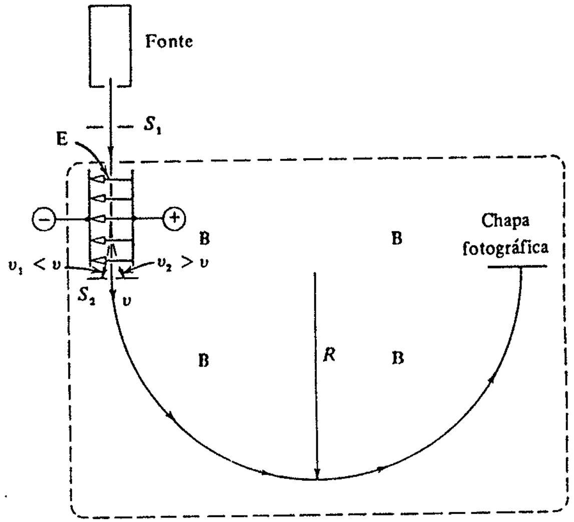


FIGURA 15-7. Um dispositivo usado para medir massas atômicas. Pólos magnéticos acima e abaixo do plano do papel produzem um campo magnético uniforme perpendicular ao papel e abrangendo toda a região no interior da linha tracejada. Todo o conjunto mostrado encontra-se em uma câmara de vácuo.

Os termos da esquerda e da direita representam as intensidades das forças elétrica e magnética, que se opõem. Os átomos possuindo a velocidade $v = E/B$, após passarem pelo filtro, entram em uma região de campo magnético uniforme, sob ação do qual descrevem uma trajetória semicircular de raio R, incidindo finalmente sobre uma chapa fotográfica onde produzem uma imagem. A distância do diafragma S_2 até a imagem é $2R$, onde R satisfaz a equação

$$BZev = \frac{Mv^2}{R}$$

O termo à direita é a massa vezes a aceleração centrípeta. Explicitando o valor de M, temos

$$M = \frac{RBZe}{v} = \frac{RB^2 Ze}{E} \tag{15-9}$$

A massa atômica pode ser determinada a partir de medidas absolutas das quantidades presentes no segundo membro de (15-9). Na prática, usam-se entretanto moléculas de vários hidrocarbonetos para calibrar o aparelho sobre uma grande variação de massas em termos da massa

de carbono, tomada como padrão. A principal razão de se usar o carbono como padrão, ou unidade, de massa é que um grande número de diferentes hidrocarbonetos são conseguidos sem dificuldades. Na realidade, a fonte de íons produz automaticamente alguns hidrocarbonetos ionizados, uma vez que eles geralmente penetram nos dispositivos experimentais sob a forma de óleo de bomba de vácuo.

Graças à técnica de espectrometria de massa, medidas extremamente precisas podem ser feitas. Como um exemplo, vamos considerar o núcleo de $^{20}Ca^{40}$. (O índice superior antes do símbolo químico representa o valor de Z; aquele depois do símbolo representa o valor de A.) A massa do átomo possuindo esse núcleo é dada por

$$M_{^{20}Ca^{40}} = (39{,}962589 \pm 0{,}000004)u$$

O símbolo u representa uma unidade de massa; ela é definida em termos da espécie predominante de carbono tal que

$$M_{^{6}C^{12}} \equiv 12{,}0000000u \tag{15-10}$$

Outros exemplos de massas atômicas são encontrados na tabela 15-1

TABELA 15-1. Massas Atômicas e Energias de Ligação

				Energias de Ligação em MeV	
				Total	Por Núcleon
	Z	A	Massas em u	(ΔE)	($\Delta E/A$)
$^{0}n^{1}$	0	1	1,0086654 (±4)	—	—
$^{1}H^{1}$	1	1	1,0078252 (±1)	—	—
$^{1}H^{2}$	1	2	2,0141022 (±1)	2,22	1,11
$^{1}H^{3}$	1	3	3,0160500 (±10)	8,47	2,83
$^{2}He^{3}$	2	3	3,0160299 (±2)	7,72	2,57
$^{2}He^{4}$	2	4	4,0026033 (±4)	28,3	7,07
$^{4}Be^{9}$	4	9	9,0121858 (±9)	58,0	6,45
$^{6}C^{12}$	6	12	12,0000000 (±0)	92,2	7,68
$^{8}O^{16}$	8	16	15,994915 (±1)	127,5	7,97
$^{29}Cu^{63}$	29	63	62,929594 (±6)	552	8,75
$^{50}Sn^{120}$	50	120	119,9021 (±1)	1020	8,50
$^{74}W^{184}$	74	184	183,9510 (±4)	1476	8,02
$^{92}U^{238}$	92	238	238,05076 (±8)	1803	7,58

Usando o primeiro espectrômetro de massa, Thomson descobriu a existência de isótopos em 1911. Quando a fonte de íons continha uma mistura de gases nobres, ele encontrou uma imagem sobre a chapa fotográfica relativa a uma massa correspondendo a $A = 20$ e também uma imagem mais fraca correspondendo a $A = 22$. Diversos testes mostraram que ambas as imagens eram devidas a um gás nobre, que só poderia ser o Ne, e cujo peso atômico químico é 20,18. Ele interpretou esses resultados sugerindo a existência de duas espécies quimicamente indistinguíveis de átomos de Ne, chamadas *isótopos*, uma com $A = 20$ e abundância relativa de

aproximadamente 91% e outra com $A = 22$ e abundância relativa de cerca de 9%. Elas são quimicamente indistinguíveis uma vez que têm exatamente a mesma estrutura de elétrons atômicos (os núcleos respectivos têm a mesma carga e, conseqüentemente, o mesmo Z), mas são fisicamente distinguíveis porque têm diferentes massas (seus núcleos têm diferentes A). Os núcleos dos isótopos do Ne são: $^{10}Ne^{20}$, $^{10}Ne^{21}$ e $^{10}Ne^{22}$; o segundo ocorre com uma abundância relativa de cerca de 0,3% e, por isso, não pode ser detectado pelo dispositivo de Thomson. Todos estes três tipos de núcleos contêm 10 prótons, entretanto o primeiro contém 10 nêutrons, o segundo contém 11 nêutrons e o terceiro, 12 nêutrons.

Os espectrômetros de massa modernos, empregando detectores extremamente sensíveis e possuindo uma resposta linear, possibilitam determinações precisas das abundâncias relativas dos vários isótopos. Assim, por exemplo, as abundâncias dos isótopos de ^{8}O que normalmente ocorrem na natureza são:

$$^{8}O^{16} = 99{,}759\%$$
$$^{8}O^{17} = 0{,}037\%$$
$$^{8}O^{18} = 0{,}204\%$$

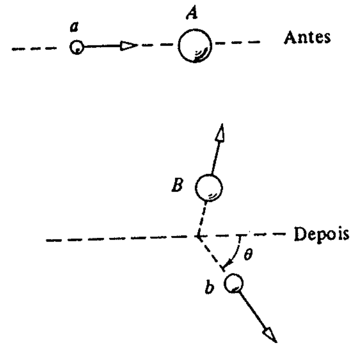


FIGURA 15-8. Uma reação nuclear na qual um núcleo alvo A é bombardeado por um núcleo incidente a. Após realizada a reação, o núcleo ejetado b é emitido sob o ângulo θ enquanto que o núcleo residual B recua numa direção tal que o momento linear é conservado.

Uma outra técnica de determinação precisa de massa, capaz de suplementar e verificar resultados da técnica de espectrometria de massa, é o estudo do equilíbrio (balanço) energético das reações nucleares. Seja a reação nuclear

$$^{2}He^{4} + {}^{7}N^{14} \rightarrow {}^{8}O^{17} + {}^{1}H^{1} \tag{15-11}$$

Um *núcleo incidente* $^{2}He^{4}$ (uma partícula α) interage com um *núcleo alvo* $^{7}N^{14}$ para produzir um *núcleo residual* $^{8}O^{17}$ e um *núcleo ejetado* $^{1}H^{1}$ (um próton). Esta foi a primeira reação nuclear produzida artificialmente e foi realizada em 1919 por Rutherford a partir de partículas α de 7,7 MeV de uma fonte radioativa. Atualmente, partículas α de larga gama de energias podem ser produzidas, por exemplo, por um gerador eletrostático para que essa reação típica possa ser estudada. Como é discutido no Apêndice A, a massa e a energia cinética não são conservadas separadamente nas reações nucleares. Em seu lugar, há conservação da energia relativística total, $E = K + mc^2$, onde K é a energia cinética e a letra m é usada aqui para represen-

tar a *massa de repouso*. Para um caso geral, ilustrado na figura 15-8, um núcleo incidente a interage com o núcleo alvo A para produzir um núcleo residual B e um núcleo ejetado b:

$$a + A \rightarrow B + b \qquad (15\text{-}12)$$

Neste caso, a conservação da energia relativística total no sistema de referência do laboratório se escreve:

$$(K_a + m_a c^2) + m_A c^2 = (K_B + m_B c^2) + (K_b + m_b c^2) \qquad (15\text{-}13)$$

Observe que $K_A = 0$ pois A se encontra em repouso no referencial do laboratório. Devido ao fato de poder haver uma permuta de energia entre a energia cinética e a energia de massa de repouso, é possível que a energia cinética final $K_B + K_b$ seja maior, ou menor, que a energia cinética inicial K_a. A diferença entre essas duas energias cinéticas é denominada *valor Q da reação*. Isto é

$$Q = K_B + K_b - K_a \qquad (15\text{-}14)$$

Usando (15-13), esta relação pode ser reescrita

$$Q = (m_a + m_A - m_B - m_b)c^2 \qquad (15\text{-}15)$$

Vemos assim que a medida do valor Q de uma reação fornece informações sobre as massas de repouso dos núcleos envolvidos na reação. O valor Q pode ser determinado através da medida de K_a, K_b e K_B. Entretanto, a última quantidade é em geral difícil de ser medida. Essa dificuldade pode ser evitada usando-se uma relação proveniente da conservação do *momentum* linear para eliminar K_B de (15-14). Tal operação é fácil de ser realizada no limite

$$K_a/m_a c^2 \ll 1 \qquad K_b/m_b c^2 \ll 1 \qquad K_B/m_B c^2 \ll 1$$

onde expressões tais como $K_a = m_a v_a^2/2$ e $p_a = m_a v_a$ podem ser usadas. Assim, o valor Q da reação é, no limite não relativístico

$$Q = K_b\left(1 + \frac{m_b}{m_B}\right) - K_a\left(1 - \frac{m_a}{m_B}\right) - \frac{2}{m_B}(K_a K_b m_a m_b)^{1/2} \cos\theta \qquad (15\text{-}16)$$

onde θ é o ângulo de emissão do núcleo ejetado, definido na figura 15-8. A expressão (15-16) possui precisão suficiente para que possa ser empregada na análise de reações nucleares nas energias em que a maioria das experiências foi efetuada.

Na expressão (15-15), as massas que devem ser usadas são as massas de repouso dos núcleos A e B e as massas de repouso dos núcleos completamente ionizados a e b. Entretanto, dentro da precisão imposta pela aproximação de desprezar o equivalente em massa da energia de ligação do elétron, essa expressão pode também ser escrita

$$Q = (M_a + M_A - M_B - M_b)c^2 \qquad (15\text{-}17)$$

onde o M maiúsculo corresponde às massas dos átomos neutros. Esta segunda relação foi obtida a partir da primeira somando-se $(Z_a + Z_A)mc^2$ aos dois primeiros termos e subtraindo-se

$(Z_B + Z_b)mc^2$ aos dois últimos, onde mc^2 é a massa de repouso de um elétron. Esta operação é válida porque a relação

$$Z_a + Z_A = Z_B + Z_b \qquad (15\text{-}18)$$

deve ser válida em qualquer reação nuclear para que haja conservação de carga.

EXEMPLO 15-4

Na reação de Rutherford (15-11), bombardeia-se um alvo formado por núcleos de $^7N^{14}$ com núcleos de $^2He^4$ (partículas α) de energia cinética $K_a = 7{,}70$ MeV para produzir núcleos residuais de $^8O^{17}$, após a ejeção de núcleos de $^1H^1$ (prótons). Observa-se que os prótons emitidos a 90°, em relação à direção do feixe incidente de partículas α, possuem uma energia cinética $K_b = 4{,}44$ MeV. (a) Determine o valor Q da reação. (b) Use então este valor para determinar a massa atômica do $^8O^{17}$ em função das outras três massas atômicas envolvidas na reação.

(a) Uma vez que o ângulo de emissão é $\theta = 90°$, (15-16) simplifica-se em

$$Q = K_b\left(1 + \frac{m_b}{m_B}\right) - K_a\left(1 - \frac{m_a}{m_B}\right)$$

Com precisão suficiente, podemos considerar m_b/m_B, razão entre as massas do núcleo ejetado e do núcleo residual, como sendo 1/17; podemos também considerar m_a/m_B, razão entre as massas do núcleo incidente e do núcleo residual, como sendo 4/17. Assim,

$$\begin{aligned} Q &= K_b(1 + 1/17) - K_a(1 - 4/17) \\ &= 1{,}06K_b - 0{,}765K_a \\ &= 1{,}06 \times 4{,}44 \text{ MeV} - 0{,}765 \times 7{,}70 \text{ MeV} = -1{,}18 \text{ MeV} \end{aligned}$$

(b) As massas atômicas envolvidas na reação relacionam-se com o valor Q dividido por c^2, ou seja,

$$\frac{Q}{c^2} = -\frac{1{,}18 \text{ MeV}}{c^2}$$

Para exprimir este valor em unidade de massa, utilizamos a relação

$$uc^2 = 931{,}5 \text{ MeV}$$

que corresponde à energia de massa de repouso de uma partícula de massa de repouso $1u$. Logo,

$$\frac{Q}{c^2} = -\frac{1{,}18 \text{ MeV}}{c^2} \times \frac{uc^2}{931{,}5 \text{ MeV}} = -0{,}00127u$$

De acordo com (15-17), a massa atômica do $^8O^{17}$ pode ser expressa em função das outras massas atômicas e do valor Q/c^2:

$$M_{^8O^{17}} = M_{^2He^4} + M_{^7N^{14}} - M_{^1H^1} - \frac{Q}{c^2} = M_{^2He^4} + M_{^7N^{14}} - M_{^1H^1} + 0{,}00127u$$

Conseqüentemente, a massa atômica do $^8O^{17}$ pode ser determinada a partir do valor Q obtido experimentalmente, se as outras massas atômicas são conhecidas com precisão. ▲

A análise do equilíbrio energético em um grande número de reações tem fornecido resultados que são usados para verificar com precisão os valores obtidos através da espectrometria de massa. Além disso, *o acordo entre esses dois métodos propicia a confirmação mais precisa de teoria relativística de massa e energia*, sobre a qual se baseia o método do equilíbrio energético.

A tabela 15-1 apresenta a massa do nêutron e também algumas das inúmeras massas atômicas que foram determinadas com estes métodos. Vamos agora estudar como se pode extrair informações sobre os núcleos a partir de medidas precisas de suas massas.

EXEMPLO 15-5

Use os dados da tabela 15-1 para comparar a massa do átomo ${}^2He^4$ com a soma das massas de suas partes constituintes.

A massa do átomo de ${}^2He^4$ é

$$M_{{}^2He^4} = 4{,}0026033u$$

A massa de suas partes constituintes é a soma da massa de dois átomos de ${}^1H^1$ com a massa de dois nêutrons; isto é

$$2M_{{}^1H^1} + 2M_{{}^0n^1} = 2 \times 1{,}0078252u + 2 \times 1{,}0086654u$$
$$= 4{,}0329812u$$

Tanto $M_{{}^2He^4}$ quanto $2M_{{}^1H^1} + 2M_{{}^0n^1}$ contêm a massa de repouso de dois elétrons. Entretanto, a primeira é inferior à segunda da quantidade

$$\Delta M = 4{,}0329812u - 4{,}0026033u = 0{,}0303779u$$

Vemos imediatamente que este resultado é uma manifestação da energia de ligação do núcleo ${}^2He^4$. ▲

Para qualquer átomo, um cálculo como o ilustrado no exemplo 15-5 mostrará que sua massa é menor do que a soma das massas de suas partes constituintes de uma quantidade ΔM denominada *defeito de massa*. A origem dessa diferença se encontra no núcleo e na equivalência entre massa e energia. Por exemplo, consideremos qualquer um dos quatro núcleons do núcleo de ${}^2He^4$. Como o núcleon se encontra ligado ao núcleo de maneira estável, precisa se movimentar em algum potencial atrativo que represente a atração global dos outros três núcleons. Além disso, para permanecer ligado, ele precisa ter uma energia negativa $E < 0$. A situação é ilustrada na figura 15-9. A energia necessária para remover o núcleon do núcleo, transformando-o em um núcleon livre de energia cinética desprezível em $r \to \infty$, é $|E|$. A energia excedente pode ser dissipada através da emissão de radiação eletromagnética. Inversamente, se um tal núcleon livre se aproxima vindo de $r \to \infty$ para combinar com outros núcleons na formação de um núcleo, sua energia precisa decrescer de uma quantidade $|E|$. A energia excedente pode ser liberada através da emissão de radiação eletromagnética. A mesma situação é válida para os outros núcleons

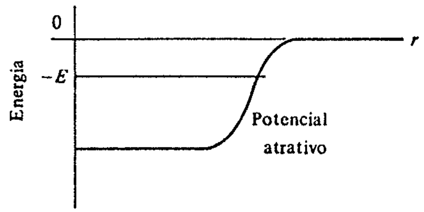


FIGURA 15-9. Uma representação esquemática das energias potencial e total de um núcleon em um núcleo de hélio. O potencial se estende além da distribuição de massa nuclear por uma região da ordem do alcance da força nuclear, decrescendo então rapidamente a zero.

no núcleo. Vemos assim que, quando um sistema formado por núcleons dispersos e livres evolui no sentido de formar um núcleo, a energia total do sistema precisa decrescer de uma quantidade ΔE, a *energia de ligação do núcleo*. O decréscimo ΔE na energia total do sistema precisa, de acordo com a teoria da relatividade, ser acompanhado por um decréscimo ΔM em sua massa, onde

$$\Delta Mc^2 = \Delta E \qquad (15\text{-}19)$$

Para o ${}^2He^4$, o defeito de massa é $\Delta M = 0{,}0303779u$. Sua energia de ligação é então $\Delta E = \Delta Mc^2 = 28{,}3$ MeV, onde usamos a relação prática empregada no exemplo 15-4

$$1u \times c^2 = 931{,}5 \text{ MeV} \qquad (15\text{-}20)$$

Este valor de ΔE é apresentado na penúltima coluna da tabela 15-1. A última coluna da tabela apresenta $\Delta E/A$, denominada *energia média de ligação por núcleon*, que é a energia de ligação do núcleo dividida pelo número de núcleons nele contido. Para o ${}^2He^4$, o valor de $\Delta E/A$ é 28,3 MeV/4 = 7,07 MeV.

Uma das características mais importantes de um núcleo é a sua energia de ligação média por núcleon. Esta quantidade é desenhada em função de A na figura 15-10. Os pontos representam dados obtidos a partir das massas observadas. Observe que $\Delta E/A$ aumenta inicialmente com rapidez, à medida que A aumenta, mas pouco depois $\Delta E/A$ se *mantém aproximadamente constante* com o valor

$$\Delta E/A \simeq 8 \text{ MeV} \qquad (15\text{-}21)$$

Se cada núcleon em um núcleo exercesse a mesma atração sobre todos os outros núcleons, a energia de ligação por núcleon continuaria a crescer à medida que mais e mais núcleons fossem acrescentados ao núcleo; isto é, $\Delta E/A$ seria proporcional a A. O fato extremamente importante de que $\Delta E/A$ não seja proporcional a A é devido, em parte, ao curto alcance das forças nucleares. Uma explicação completa da *saturação das forças nucleares*, que é responsável pelo fato de $\Delta E/A$ ter aproximadamente o mesmo valor para quase toda a tabela periódica, será dado no Capítulo 17. Esta saturação tem uma certa analogia com a saturação de forças moleculares, em uma ligação covalente, mas as origens dos dois fenômenos de saturação não têm nenhuma relação entre si, como veremos nesse capítulo.

Uma análise da figura 15-10 mostra que $\Delta E/A$ na realidade apresenta um máximo aproximadamente a 8,7 MeV para $A \simeq 60$, passando então a decrescer suavemente até cerca de 7,6 MeV para $A \simeq 240$. Pode-se mostrar que este decréscimo é causado pelas repulsões coulombianas entre os prótons no núcleo. Uma conseqüência deste fato é o fenômeno de *fissão nuclear*, no qual um núcleo de A elevado, como o ${}^{92}U^{238}$, se fragmenta em dois núcleos de A intermediário porque os dois núcleos de A intermediário são mais estáveis do que o núcleo de A elevado.

EXEMPLO 15-6

Use a figura 15-10 para avaliar a diferença entre a energia de ligação de um núcleo de ${}^{92}U^{238}$ e a soma das energias de ligação dos dois núcleos produzidos no caso daquele núcleo se fissionar simetricamente.

A figura mostra que a energia de ligação média por núcleon para um núcleo cuja massa seja da ordem de $A = 238$ é $\simeq 7{,}6$ MeV. Assim, a energia de ligação do núcleo antes da fissão é $\simeq 238 \times 7{,}6$ MeV $\simeq 1810$ MeV. A figura também mostra que a energia de ligação média por núcleon para um núcleo cujo número de massa seja cerca de $A = 238/2 = 119$ é $\simeq 8{,}5$ MeV. Então cada um dos dois núcleos formados após a fissão simétrica tem uma energia de ligação de $\simeq 119 \times 8{,}5$ MeV $\simeq 1010$ MeV. A soma de suas energias de ligação é $\simeq 2020$ MeV. Esta soma é maior do que a energia de ligação inicial (1810 MeV) de uma quantidade da

ordem de 210 MeV. Conseqüentemente, o estado final (após a fissão) é mais estável do que o estado inicial (antes da fissão) porque a energia de ligação total é maior no estado final. Como a energia de ligação total aumenta cerca de 210 MeV na fissão, essa quantidade de energia é libertada. A maior parte dela é liberada sob a forma de energia cinética dos dois núcleos produzidos na fissão. Em um reator nuclear esta energia cinética é degradada em energia térmica, passando a constituir a fonte de potência produzida pelo reator.

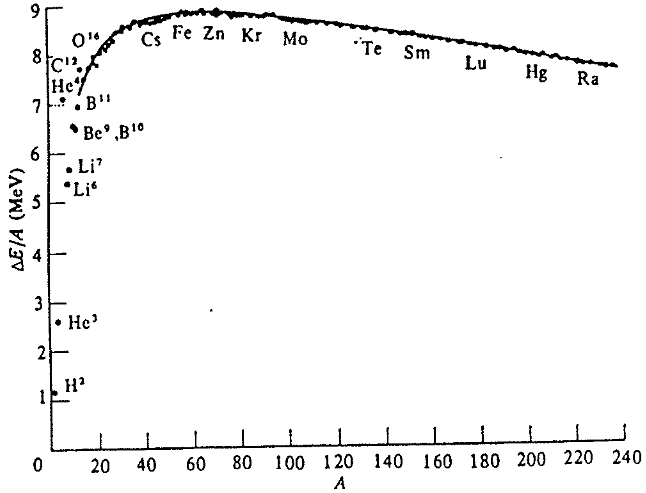


FIGURA 15-10. As energias de ligação médias para os núcleos estáveis. A curva cheia é obtida a partir da fórmula de massa semi-empírica desenvolvida na seção 15-5.

Em uma *fusão nuclear*, dois ou mais núcleos de A bastante baixo se combinam para formar um núcleo maior, o qual possui uma energia de ligação média por núcleon maior uma vez que seu valor de A é mais próximo do $A \simeq 60$ correspondente ao máximo de $\Delta E/A$. Poderíamos pensar que apenas alguns poucos núcleos cujos números de massa fossem próximos de $A = 60$ pudessem ser estáveis. Isto não é verdade porque existem outros fatores, que serão discutidos posteriormente, que inibem a fissão e a fusão.

Finalizaremos esta seção considerando a distribuição dos valores de Z e de A relativos aos núcleos estáveis, que é uma informação adicional obtida a partir de medidas efetuadas em espectrômetros de massa. Os dados são apresentados na figura 15-11. Cada núcleo estável é indicado por um quadrado cuja abscissa é o *número de nêutrons* $N = A - Z$ (o número de nêutrons no núcleo) e cuja ordenada é o número atômico Z (o número de prótons no núcleo). Observe que para Z pequeno existe uma tendência dos núcleos estáveis de possuir $Z = N$. Veremos que isto é uma conseqüência do fato das forças nucleares agirem simetricamente sobre nêutrons e prótons, uma vez que elas são independentes da carga, como foi mencionado na seção 15-2. Para valores de Z elevados, os núcleos estáveis tendem a ter $Z < N$. Este é um outro efeito das repulsões coulombianas entre os prótons, produzindo uma energia positiva proporcional a Z^2. Este efeito desfavorece a presença de prótons em núcleos de Z elevado mas não é importante em núcleos de Z baixo, onde a tendência $Z = N$ domina.

Existe uma tendência dos núcleos estáveis de possuírem Z par como também N par. Isto pode ser constatado observando-se os dados da tabela 15-2, a qual apresenta o número de

núcleos estáveis de vários tipos. Veremos que a razão desta tendência origina-se no fato de dois núcleons da *mesma* espécie se unirem fortemente para formar um par e introduzindo, em conseqüência, uma importante contribuição à energia de ligação nuclear.

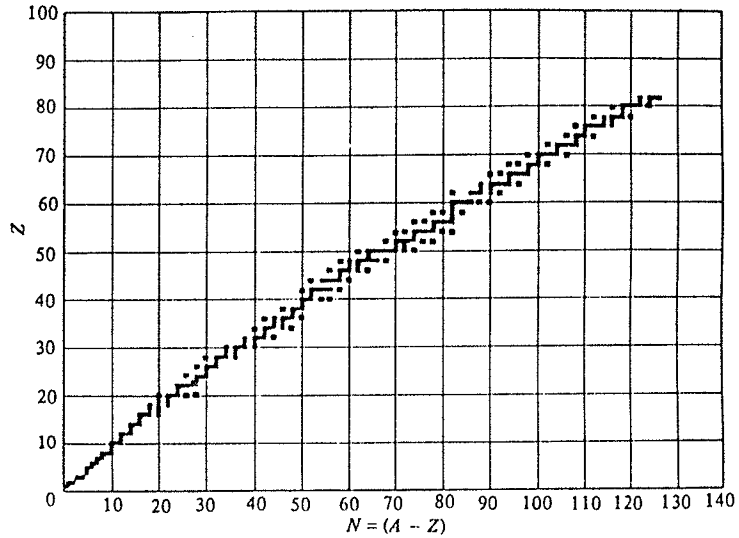


FIGURA 15-11. A distribuição dos núcleos estáveis.

TABELA 15-2. A Distribuição dos Núcleos Estáveis

A	N	Z	Número de Núcleos Estáveis
par	par	par	166
	ímpar	ímpar	8
ímpar	par	ímpar	57
	ímpar	par	53

15-5 O MODELO DA GOTA LÍQUIDA

Empregaremos o *modelo da gota líquida para o núcleo*, assim como as informações obtidas a partir dos dados sobre as distribuições dos valores de Z e A para núcleos estáveis, para obter uma fórmula para as massas desses núcleos. Esta fórmula será em seguida utilizada em inúmeras ocasiões durante nosso estudo dos núcleos. O modelo da gota líquida apóia-se em duas propriedades que vimos serem comuns a todos os núcleos, exceto àqueles de A muito pequeno:

(1) as densidades de massa no interior dos núcleos são aproximadamente as mesmas e (2) as energias totais de ligação são aproximadamente proporcionais às massas nucleares pois $\Delta E/A \simeq$ constante. Estas duas propriedades podem ser comparadas com outras análogas, válidas para gotas macroscópicas de algum líquido incompressível. Para tais gotas líquidas de várias formas, (1) as densidades no interior são as mesmas e (2) os calores específicos de vaporização são proporcionais às respectivas massas. O sentido da segunda comparação está no fato do calor de vaporização ser a energia necessária à fragmentação da gota em moléculas, analogamente à energia de ligação do núcleo. A fórmula de massa será aperfeiçoada graças ao modelo que será usado para incluir outras analogias entre o núcleo e a gota líquida clássica, embora seja também necessário acrescentar alguns termos na fórmula que descrevam certas propriedades nucleares que não são de origem clássica.

O modelo da gota líquida trata o núcleo como uma esfera possuindo densidade constante no seu interior e que rapidamente decresce a zero na sua superfície. O raio é proporcional a $A^{1/3}$; a área da superfície é proporcional a $A^{2/3}$ e o volume é proporcional a A. Como a massa também é proporcional a A, que é o número de núcleons no núcleo, temos que densidade = massa/volume $\propto A/A$ = constante, em acordo com as medidas de espalhamento de elétrons.

A fórmula de massa é composta pela soma de seis termos

$$M_{Z,A} = f_0(Z,A) + f_1(Z,A) + f_2(Z,A) + f_3(Z,A) + f_4(Z,A) + f_5(Z,A) \qquad (15\text{-}22)$$

onde $M_{Z,A}$ representa a massa de um átomo cujo núcleo é definido por Z e A. O primeiro termo é a *massa das partes constituintes* do átomo

$$f_0(Z,A) = 1{,}007825Z + 1{,}008665(A - Z) \qquad (15\text{-}23)$$

O coeficiente de Z é a massa do átomo ${}^1H^1$ em unidades de massa e o coeficiente de $(A - Z)$ é a massa do nêutron ${}^0n^1$, nas mesmas unidades. Os demais termos corrigem com equivalentes em massa as contribuições de diferentes efeitos à energia total de ligação do núcleo.

Entre estas contribuições, as mais importantes são representadas pelo termo de *volume*

$$f_1(Z,A) = -a_1A \qquad (15\text{-}24)$$

Esta relação traduz o fato da energia de ligação ser proporcional à massa do núcleo ou ao seu volume, ou seja, ela descreve a tendência da energia de ligação por núcleon ser constante. O termo de volume está presente no tratamento de uma gota líquida clássica. Pelo fato de ser negativo, ele reduz a massa e, conseqüentemente, aumenta a energia de ligação.

O termo seguinte é o de *superfície*

$$f_2(Z,A) = +a_2A^{2/3} \qquad (15\text{-}25)$$

É uma correção proporcional à área superficial do núcleo. Como este termo é positivo, ele aumenta a massa, reduzindo a energia de ligação. Para a gota líquida clássica, ele representa o efeito da energia de tensão superficial, com a seguinte interpretação: uma molécula na superfície da gota sente forças atrativas somente de um lado, assim sua energia de ligação é inferior àquela de uma molécula no interior sob a ação de forças atrativas de todos os lados. Em conseqüência, a imposição de que a energia de ligação total seja proporcional ao volume da gota superestima a energia de ligação das moléculas superficiais; uma correção proporcional ao número destas moléculas, ou da área da superfície, se torna necessária para reduzir a energia de ligação. Esta mesma discussão pode ser feita no caso do núcleo.

O termo *coulombiano* é

$$f_3(Z,A) = +a_3\frac{Z^2}{A^{1/3}} \qquad (15\text{-}26)$$

Ele representa a energia coulombiana positiva de um núcleo carregado, com a suposição de que sua distribuição de carga é uniforme e de raio proporcional a $A^{1/3}$. Este efeito, devido às repulsões coulombianas entre os prótons, aumenta com a massa e reduz a energia de ligação. Um termo similar está presente para uma gota carregada de um líquido clássico.

O termo seguinte traduz uma propriedade específica do núcleo. É o termo de *assimetria*

$$f_4(Z,A) = +a_4\frac{(Z - A/2)^2}{A} \qquad (15\text{-}27)$$

que exprime a tendência observada de se ter $Z = N$. Observe que ele é zero para $Z = N = (A - Z)$, ou seja, $Z = A/2$, mas que é sempre positivo e aumenta à medida que os núcleos se afastam desta condição. Isto é, maior o afastamento em relação a $Z = N$, maior a massa e menor a energia de ligação. A forma da expressão usada em (15-27) é uma das mais simples possuindo estas propriedades, mas, além disto, também exprime algumas justificativas teóricas envolvendo a independência das cargas das forças nucleares, como será visto mais adiante.

A tendência dos núcleos de possuirem Z e N pares é levada em consideração pelo termo de *emparelhamento*

$$f_5(Z,A) = \begin{cases} -f(A) & \text{se } Z \text{ par}, \quad A - Z = N \text{ par} \\ 0 & \text{se } Z \text{ par}, \quad A - Z = N \text{ ímpar} \\ & \text{ou } Z \text{ ímpar}, \quad A - Z = N \text{ par} \\ +f(A) & \text{se } Z \text{ ímpar}, \quad A - Z = N \text{ ímpar} \end{cases} \qquad (15\text{-}28)$$

Este termo diminui a massa se Z e N são ambos pares e a aumenta se Z e N são ambos ímpares. Logo, ele maximiza a energia de ligação se Z e N são pares. Uma explicação qualitativa sobre a origem deste termo será discutida posteriormente; ele envolve propriedades quânticas sobre a indistinguibilidade de partículas idênticas. Entretanto, a forma exata da função $f(A)$ é usualmente determinada de maneira a reproduzir os dados experimentais. Limitando-se a uma lei tipo potenciação, o menor ajuste é obtido com

$$f(A) = a_5A^{1/2} \qquad (15\text{-}29)$$

Considerando as expressões (15-22) até (15-29), temos

$$M_{Z,A} = 1{,}007825Z + 1{,}008665(A - Z) - a_1A + a_2A^{2/3}$$

$$+ a_3Z^2A^{-1/3} + a_4(Z - A/2)^2A^{-1} + \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ +1 \end{pmatrix} a_5A^{-1/2} \qquad (\text{em } u) \qquad (15\text{-}30)$$

Esta expressão é conhecida como *fórmula de massa semi-empírica* porque os parâmetros $a_1, \ldots, a_5$ são obtidos empiricamente através de ajustes às massas medidas. Uma fórmula desse tipo foi inicialmente desenvolvida por Weizsacker em 1935. Determinações dos parâmetros

foram feitas em diversas ocasiões desde então. Um conjunto de valores capaz de fornecer bons resultados é

$$a_1 = 0{,}01691$$
$$a_2 = 0{,}01911$$
$$a_3 = 0{,}000763 \qquad \text{(em } u\text{)} \qquad (15\text{-}31)$$
$$a_4 = 0{,}10175$$
$$a_5 = 0{,}012$$

Usando estes parâmetros, a fórmula reproduz satisfatoriamente a tendência média dos valores medidos das massas de todos os núcleos estáveis exceto daqueles cujo A é muito pequeno. Uma comparação é mostrada na figura 15-10, na qual a curva cheia é $\Delta E/A$, calculada a partir da soma dos termos de volume, superfície, coulombiano e assimetria. A figura 15-12 mostra estes termos separadamente. A fórmula de massa semi-empírica é de grande utilidade prática, porque é uma fórmula simples que reproduz, com considerável precisão, as massas e as energias de ligação de cerca de 200 núcleos estáveis e de muitos mais núcleos instáveis. Como veremos no exemplo seguinte, as predições das energias de ligação nucleares conduzem imediatamente a predições de outras quantidades importantes.

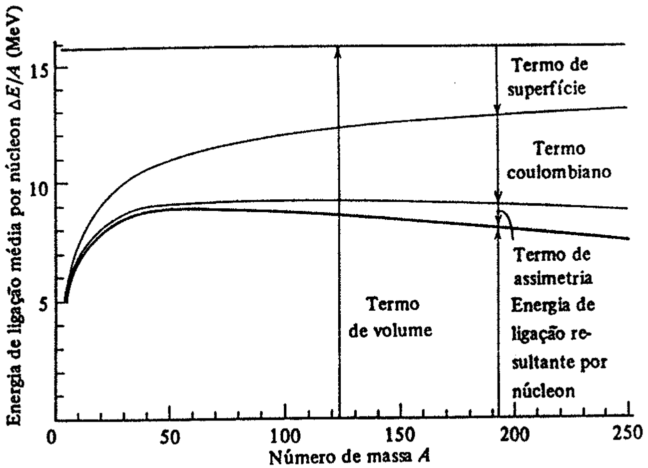


FIGURA 15-12. Contribuições à energia de ligação média por núcleon devido aos termos de volume, superfície, coulombiano e de assimetria da fórmula de massa semi-empírica.

EXEMPLO 15-7

Use a fórmula de massa semi-empírica para determinar a energia de ligação disponível quando um núcleo de $^{92}U^{235}$ captura um nêutron. Esta é a energia que induz a fissão do núcleo de $^{92}U^{236}$ que é formado após a captura.

A energia de ligação é

$$E_n = \{[M_{92,235} + M_{0,1}] - [M_{92,236}]\}c^2$$

O termo dentro do primeiro colchete é a massa de um átomo de $^{92}U^{235}$ mais a massa de um nêutron, os quais são os componentes do átomo de $^{92}U^{236}$. A massa deste átomo aparece dentro do segundo colchete. Como

a massa $M_{0,1}$ do nêutron é precisamente $1{,}008665u$, os primeiros dois termos da fórmula de massa semi-empírica (15-10) se cancelam na expressão de E_n. Temos então

$$E_n = \left\{\left[-a_1(235) + a_2(235)^{2/3} + a_3\frac{(92)^2}{(235)^{1/3}} + a_4\frac{(92-235/2)^2}{235}\right]\right.$$

$$\left. - \left[-a_1(236) + a_2(236)^{2/3} + a_3\frac{(92)^2}{(236)^{1/3}} + a_4\frac{(92-236/2)^2}{236} - \frac{a_5}{(236)^{1/2}}\right]\right\}c^2$$

$$= \left\{a_1 - a_2[(236)^{2/3} - (235)^{2/3}] + a_3(92)^2\left[\frac{1}{(235)^{1/3}} - \frac{1}{(236)^{1/3}}\right]\right.$$

$$\left. - a_4\left[\frac{(26{,}0)^2}{236} - \frac{(25{,}5)^2}{235}\right] + \frac{a_5}{(236)^{1/2}}\right\}c^2$$

$$\simeq \{0{,}0169 - 0{,}0191 \times 0{,}11 + 0{,}00076 \times 1{,}9 - 0{,}1018 \times 0{,}097 + 0{,}012 \times 0{,}065\}c^2$$

$$= \{0{,}0169 - 0{,}0021 + 0{,}0014 - 0{,}0099 + 0{,}0008\}c^2$$

$$= \{0{,}0071u\}c^2 = 6{,}6 \text{ MeV}$$

onde usamos (15-20) para exprimir o resultado em MeV.

Se o nêutron tem uma energia cinética desprezível antes da sua captura, o núcleo de $^{92}U^{236}$ é formado num estado cuja energia de excitação é E_n. Como discutiremos mais em detalhes no próximo capítulo, a energia de excitação freqüentemente coloca o núcleo em vibração oscilando entre formas alongadas ($q > 0$) e oblongas ($q < 0$). Esta vibração não pode ocorrer sem a energia de excitação, pois o termo de superfície da fórmula de massa semi-empírica inibe desvios do núcleo da sua forma aproximadamente esférica que ele possui no seu estado fundamental. Quando o núcleo se encontra em um estado de elongação máxima então o efeito do termo coulombiano pode induzi-lo à fissão.

De grande importância na tecnologia dos reatores nucleares é o fato de que o valor de E_n para a captura de um nêutron pelo núcleo de $^{92}U^{238}$ é cerca de 1,5 MeV menor do que o da captura pelo núcleo de $^{92}U^{235}$. Para o $^{92}U^{238}$, os termos da expressão acima têm aproximadamente os mesmos valores exceto o referente ao termo de emparelhamento (último termo) que é negativo ao invés de positivo. Como todos os núcleos de ^{92}U necessitam de uma energia de excitação de aproximadamente 6 MeV para superar a inibição devido ao termo de superfície, o núcleo de $^{92}U^{239}$ somente fissionará se o nêutron capturado tiver pelo menos cerca de 1 MeV de energia cinética. Veremos que, devido a isso, o $^{92}U^{238}$ não é muito útil nas reações em cadeia que ocorrem nos reatores. ▲

O modelo da gota líquida é o mais antigo e o mais clássico *modelo* nuclear. Na ocasião em que a fórmula de massa semi-empírica foi introduzida, dados sobre massas nucleares eram disponíveis mas pouca coisa mais era conhecida sobre os núcleos. Os parâmetros eram completamente empíricos e não havia nem mesmo uma compreensão qualitativa dos termos de assimetria e de emparelhamento. Não obstante, a fórmula possuía um significado pois ela reproduzia com bastante precisão as massas de centenas de núcleos em termos de apenas cinco parâmetros. Atualmente compreendemos a origem dos dois termos mencionados. Além disso, o parâmetro mais importante (a_1 do termo de volume) não é mais puramente empírico. A *teoria* nuclear se encontra suficientemente desenvolvida ao ponto do valor de a_1 poder ser predito razoavelmente bem em termos de propriedades detalhadas das forças nucleares. A teoria nuclear, que é em grande parte devida ao trabalho de Brueckner, é bastante parecida à teoria de Hartree do átomo no sentido de que utiliza cálculos de autoconsistência para um sistema de férmions mas que são muito mais complexos devido à natureza complicada das forças nucleares. Faremos agora um esforço para descrevê-los.

15-6 NÚMEROS MÁGICOS

O modelo da gota líquida fornece uma boa estimativa para o comportamento médio dos núcleos com relação à massa ou à energia de ligação. Como a energia de ligação é uma medida direta da estabilidade – maior a energia de ligação, maior a estabilidade – o modelo da gota líquida descreve corretamente o comportamento médio dos núcleos no que diz respeito à sua estabilidade. Entretanto, núcleos com certos valores de Z e/ou N apresentam desvios significativos desse comportamento médio, pois são singularmente estáveis. Esses valores de Z e/ou N são chamados de *números mágicos*

$$Z \text{ e/ou } N = 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 \qquad (15\text{-}32)$$

Esta situação é análoga à estabilidade singular das camadas eletrônicas dos átomos dos gases nobres que possuem Z = 2, 10, 18, 36, 54 ou 86 elétrons. Entretanto, no caso nuclear, as indicações não são tão pronunciadas como no caso atômico e é necessário considerar várias delas para demonstrar o caráter "mágico" dos números relacionados em (15-32). As duas mais convincentes são:

1. Os núcleos preferem ter Z e/ou N mágico. Isto pode ser visto inspecionando a figura 15-11. Para apresentar apenas dois exemplos, existem seis isótopos estáveis para Z = 20, enquanto o número médio de isótopos estáveis nessa região é aproximadamente dois. Para Z = 50, existem dez isótopos estáveis, enquanto o número médio nessa região da tabela periódica é cerca de quatro. Todas as explicações plausíveis, sobre como os núcleos foram originariamente formados, ligam abundância à estabilidade; isto é, mais estável é um particular tipo de núcleo, mais abundante ele é.

2. A figura 15-10 mostra que a energia de ligação média por núcleon é apreciavelmente maior para núcleos possuindo Z e/ou N igual a 2 ou 8 do que ela é para os núcleos vizinhos. O exemplo notável é o $^2He^4$, para o qual $Z = N = 2$. O efeito é ainda mais pronunciado se uma

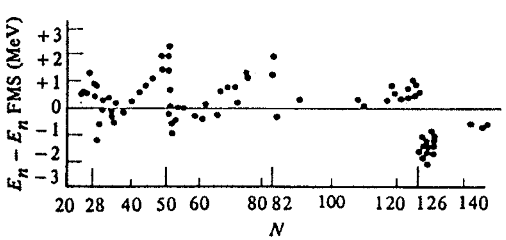


FIGURA 15-13. A diferença entre a energia de ligação do último nêutron e a predição da fórmula de massa semi-empírica, como função do número de nêutrons no núcleo. Estes dados fornecem uma evidência clara sobre os números mágicos 28, 50, 82 e 126 para os nêutrons. Evidência similar mostra que 20, 28, 50 e 82 são também os números mágicos para prótons. Como núcleos com grandes valores de Z ainda não foram detectados, não há uma evidência concreta, a favor ou contra, de que 126 seria um número mágico para prótons.

medida de estabilidade mais sensível que $\Delta E/A$ é utilizada. Esta é E_n ou E_p, a menor energia necessária para separar um nêutron ou um próton do núcleo; esta quantidade é usualmente chamada de *energia de ligação do "último" nêutron ou próton*. Como exemplo, para o $^2He^4$ o valor de E_n é de 20,6 MeV (isto é, esta quantidade de energia é necessária para produzir a reação

$^2He^4 \rightarrow {}^2He^3 + {}^0n^1$). O valor de E_p para o $^2He^4$ é de 19,8 MeV. Esses valores são anormalmente elevados. A figura 15-13 representa a diferença entre o valor de E_n medido para vários núcleos e o valor predito pela fórmula de massa semi-empírica. Excetuando-se o efeito do termo de emparelhamento, o valor predito é uma função que decresce lentamente de cerca de 8 MeV, correspondentes a valores intermediários de N, para cerca de 6 MeV, correspondentes a grandes valores de N (como foi predito para E_n do $^{92}U^{236}$ no exemplo 15-7). A estabilidade pouco comum para os núcleos com N = 28, 50, 82 e 126 é mostrada pela energia excepcionalmente alta necessária para retirar o seu último nêutron.

Existe um número de outras peças de evidências menos convincentes para os números mágicos como o fato de que para a maioria dos emissores espontâneos de nêutrons, como o $^8O^{17}$, $^{36}K^{87}$ e o $^{54}Xe^{137}$, N é igual a um número mágico mais um. Isto implica na existência de uma pequena afinidade pelo último núcleon que não é típica.

A analogia entre os números mágicos nucleares e atômicos sugeriu a muitas pessoas procurar uma explicação do fenômeno nuclear semelhante à explicação do fenômeno atômico. O estudante lembrará que o ponto crucial desta explicação é a formação de camadas fechadas pelos elétrons que se movem *independentemente* no potencial atômico. Entretanto, quando os números mágicos nucleares foram discutidos seriamente pela primeira vez por volta de 1948, pareceu muito difícil compreender como os núcleons poderiam mover-se independentemente em um núcleo. A razão disso era que o modelo da gota líquida tinha sido o modelo dominante por vários anos e nele supunha-se que um núcleon em um núcleo (de densidade 10^{18} kg/m^3!) interagisse constantemente com seus vizinhos através de uma intensa força nuclear. Neste caso, o núcleon seria espalhado repetidamente na sua viagem através do núcleo e seguiria um caminho errante, assemelhando-se mais ao movimento browniano do que ao movimento de um elétron deslocando-se independentemente através de sua órbita em um átomo.

15-7 O MODELO DO GÁS DE FERMI

Weisskopf foi o primeiro a assinalar que havia uma explicação simples para como os núcleons poderiam se mover independentemente através do núcleo no seu estado fundamental. A explicação é baseada no *modelo do gás de Fermi do núcleo*. Este modelo é essencialmente o mesmo que o modelo do gás de elétrons livres da condução de elétrons em um metal, discutida na seção 11-11. Ele supõe que cada núcleon do núcleo se move em um *potencial efetivo* atrativo que representa o efeito médio de suas interações com os outros núcleons no núcleo. Esse potencial efetivo tem um valor constante dentro do núcleo uma vez que a distribuição de núcleons é constante nessa região; fora do núcleo ele decresce até zero dentro de uma distância igual ao alcance das forças nucleares. Assim, o potencial efetivo é aproximadamente igual a um poço quadrado finito e tridimensional, de raio ligeiramente superior ao raio nuclear e de profundidade que será determinada no exemplo 15-8. No estado fundamental do núcleo, seus núcleons, que são todos férmions de spin intrínseco $s = 1/2$, ocupam os níveis de energia do potencial efetivo de maneira a minimizar a energia total sem violar o princípio de exclusão.

A figura 15-14 mostra os níveis quânticos ocupados pelos nêutrons no estado fundamental de um núcleo. Como os prótons são distinguíveis dos nêutrons, o princípio de exclusão age independentemente sobre os dois tipos de núcleons e podemos imaginar um diagrama separado e independente para representar os níveis quânticos ocupados pelos prótons. Torna-se imediatamente evidente nesses diagramas por que o princípio de exclusão impede que a grande maioria desses núcleons seja espalhada quando o núcleo se encontra no seu estado fundamental. O argumento é que quase todos os estados que são energeticamente accessíveis já estão completamente ocupados e, assim, praticamente não ocorrem colisões exceto aquelas em que dois núcleons do mesmo tipo trocam seus estados quânticos. O efeito final de tais trocas de duas

partículas indistinguíveis é, entretanto, o mesmo que se não houvesse colisões. Naturalmente, se há um conjunto de estados degenerados parcialmente ocupados na energia de Fermi, os poucos núcleons nesses estados podem colidir entre si, mas somente uma pequena fração do número total de núcleons pode estar nesses estados. Assim nós vemos por que *quase todos núcleons que formam o núcleo podem mover-se livremente dentro do núcleo se ele está no seu estado fundamental.*

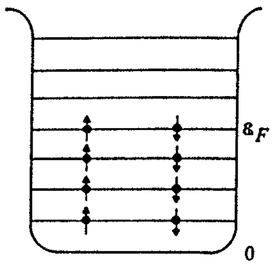


FIGURA 15-14. Uma representação esquemática dos níveis de energia ocupados pelos nêutrons no estado fundamental de um núcleo. Os níveis mais baixos são preenchidos observando as limitações impostas pelo princípio de exclusão, até a energia de Fermi.

EXEMPLO 15-8

Calcule a energia de Fermi de um núcleo típico e use os resultados para determinar a profundidade do potencial nuclear efetivo.

A energia de Fermi $\mathcal{E}_F$ é a energia indicada na figura 15-14 e que corresponde ao mais alto nível ocupado do sistema, medido da base do poço de potencial. Relaciona-se com a massa M e a densidade ρ dos núcleons através de (11-57), que pode ser reescrito sob a forma

$$\mathcal{E}_F = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}\left(\frac{3}{\pi}\rho\right)^{2/3} \qquad (15\text{-}33)$$

(Esta expressão pode ser obtida diretamente da equação para as energias dos níveis em um poço quadrado tridimensional simplesmente por ocupação de seus níveis mais baixos até a energia de Fermi.)

Consideremos agora um gás de Fermi de nêutrons num núcleo esférico uniforme de raio

$$r' = aA^{1/3}$$

Para um núcleo típico, o número de nêutrons é

$$N \simeq 0{,}60A$$

Assim

$$\rho \simeq \frac{N}{\frac{4}{3}\pi a^3 A}$$

ou seja

$$\rho \simeq \frac{0{,}60A}{1{,}33\pi a^3 A} = \frac{0{,}45}{\pi a^3}$$

e a energia de Fermi será então

$$\mathcal{E}_F \simeq \frac{\pi^2 \hbar^2 (0{,}26)}{2Ma^2} \qquad (15\text{-}34)$$

Usando a constante do raio $a \simeq 1{,}1$ F consistente com as medidas de espalhamento de elétrons, como foi resumido em (15-6), e calculando os outros parâmetros, teremos

$$\mathcal{E}_F \simeq 43 \text{ MeV}$$

As relações entre a profundidade do potencial V_0, a energia de Fermi $\mathcal{E}_F$ e a energia de ligação E_n do último nêutron são mostradas na figura 15-15. Como foi mencionado na seção precedente, E_n é aproximadamente igual a 7 MeV para um núcleo típico. Então, para este núcleo a profundidade do potencial efetivo atuando sobre seus nêutrons é

$$V_0 = \mathcal{E}_F + E_n \simeq 43 \text{ MeV} + 7 \text{ MeV} = 50 \text{ MeV}$$

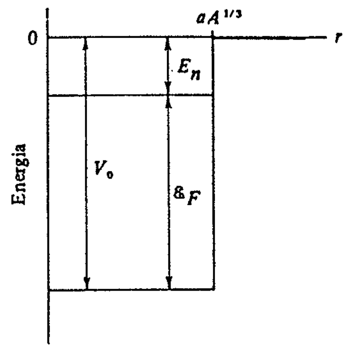


FIGURA 15-15. Ilustra a relação entre a profundidade V_0 do potencial poço quadrado nuclear de raio $r' = aA^{1/3}$, a energia de Fermi $\mathcal{E}_F$ e a energia de ligação E_n do último nêutron.

Um resultado bastante parecido é obtido para o potencial nuclear efetivo para prótons. (Naturalmente os prótons também experimentam um potencial coulombiano efetivo que é gerado pelas cargas dos outros prótons no núcleo.) ▲

A partir de vários trabalhos sobre o comportamento de núcleons de várias energias, evidenciou-se que a profundidade V_0 do potencial nuclear efetivo não é constante mas apresenta variações lentas e aproximadamente lineares quando a energia do núcleon aumenta. Este fato não apresenta dificuldades pois seu efeito sobre a dinâmica do movimento do núcleon no potencial efetivo pode ser descrito completamente com a introdução de uma massa do núcleon efetiva, de maneira bastante análoga à feita na seção 13-7 quando tratamos o movimento de partícula independente de um elétron de condução no potencial efetivo de uma rede cristalina. Em outros termos, é possível continuar tratando V_0 como constante e com o valor obtido no exemplo 15-8, com a condição de que a massa real M do núcleon seja trocada por uma *massa efetiva do núcleon* M^*. Além disso, como as variações de V_0 são lentas, M^* não deve ser muito diferente de M e assim, para a maioria das considerações envolvendo núcleons cujas energias não são muito grandes, é razoável considerar $M^* = M$, ou seja, ignorar completamente o fato de que V_0 não é exatamente constante.

Há também uma dependência da profundidade V_0 do potencial nuclear efetivo, visto por um próton ou por um nêutron, com a diferença entre o número Z de prótons e o número N de nêutrons que o núcleo contém. Este efeito pode ser descrito adicionando-se a V_0 um termo $\Delta V_0 \propto \pm(N - Z)/A$, com o sinal positivo se se tratar de um potencial visto por um próton e com o sinal negativo se visto por um nêutron. Esta dependência é uma conseqüência do princípio de exclusão que restringe as interações entre dois prótons, ou

dois nêutrons, a certos estados quânticos mas que não restringe as interações entre um próton e um nêutron. Conseqüentemente, em um núcleo, a interação atrativa entre dois núcleons é maior entre um próton e um nêutron do que entre dois prótons ou entre dois nêutrons. Assim, se um núcleo contém mais nêutrons do que prótons, o potencial nuclear efetivo atuando sobre um próton será tanto mais profundo do que aquele atuando sobre um nêutron quanto for o excesso relativo de nêutrons; vice-versa se há um excesso de prótons. Esta dependência representa uma contribuição importante no efeito descrito pelo termo de assimetria da fórmula de massa semi-empírica, como indicaremos. Na maioria das outras considerações, ela não é tão importante e pode ser ignorada.

A tendência dos núcleos terem $Z = N$ tem também uma explicação simples no modelo do gás de Fermi. Consideremos um núcleo de Z muito pequeno, para o qual a força coulombiana que atua entre os prótons pode ser desprezada em comparação com as intensas forças nucleares. Nesse núcleo existem dois gases de Fermi independentes, o de nêutrons e o de prótons. Todos os dois se movimentam em potenciais nucleares efetivos que – nesta aproximação – são iguais, essencialmente porque a força nuclear que atua entre os nêutrons é a mesma que a que atua entre os prótons, pois ela independe da carga. Como é mostrado na figura 15-16, os níveis de energia dos dois sistemas resultam ser os mesmos, nesta aproximação. Para um dado valor de A, a energia total do núcleo é obviamente minimizada se os níveis são ocupados com $Z = N$, porque os núcleons ocupariam níveis mais altos se esta condição fosse violada. Um tratamento quantitativo desse argumento conduz à expressão matemática (15-27), usada no termo de assimetria da fórmula de massa semi-empírica. A razão pela qual o fator $1/A$ aparece nesse termo é que os níveis de um poço de potencial tridimensional são menos espaçados à medida que o valor de A aumenta. Assim, a variação da energia pelo desvio da condição $N = Z$, descrita pelo fator $(Z - A/2)^2$, é diminuída com o aumento de A.

O efeito do termo $\Delta V_0 \propto \pm(N - Z)/A$ na profundidade do potencial nuclear efetivo, explicado anteriormente, também contribui de maneira apreciável à presença do termo de assimetria na fórmula de massa semi-empírica e nas suas conseqüências. Seja um núcleo típico contendo N nêutrons e Z prótons, com $N > Z$. A contribuição do termo ΔV_0 à energia de ligação total é anulada pela contribuição devida aos Z primeiros nêutrons. Resta então a contribuição dos $(N - Z)$ nêutrons restantes que produz um decréscimo na energia de ligação total, ou um acréscimo na massa nuclear, proporcional a $(N - Z)^2/A \propto (Z - A/2)^2/A$.

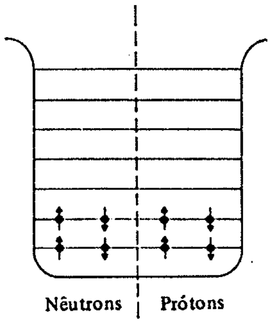


FIGURA 15-16. Uma representação esquemática dos gases de Fermi independentes de nêutrons e de prótons no estado de energia mínima de um núcleo de Z muito pequeno, que é indicado por um poço quadrado com bordas arredondadas.

15-8 O MODELO DE CAMADAS

O modelo do gás de Fermi torna válido o tratamento do movimento de núcleons ligados em um núcleo em termos do movimento independente de cada núcleon num potencial

nuclear efetivo. A etapa seguinte será naturalmente a de resolver a equação de Schroedinger para esse potencial e de obter uma descrição pormenorizada do comportamento dos núcleons. Estas operações são usadas no *modelo de camadas do núcleo*. O modelo de camadas tem em física nuclear um papel comparável àquele da teoria de Hartree na física atômica. Entretanto, o modelo de camadas é mais aproximado no sentido de que a forma exata do potencial atômico efetivo é determinada internamente pela teoria atômica autoconsistente enquanto que a forma exata do potencial nuclear efetivo precisa ser acrescentada ao modelo nuclear. Naturalmente, algumas informações gerais sobre o potencial nuclear efetivo podem ser obtidas a partir do modelo do gás de Fermi.

O procedimento usado no modelo de camadas consiste inicialmente em encontrar os níveis de energia dos nêutrons e prótons, supondo uma forma para o potencial efetivo de um certo núcleo. Isto é, se o movimento de cada núcleon é considerado independente em um potencial nuclear efetivo $V(r)$, os níveis de energias permitidos a esses núcleons são determinados pela forma de $V(r)$ através da resolução da equação de Schroedinger para esse potencial. As únicas formas utilizadas no potencial efetivo são as esfericamente simétricas para não complicar demasiadamente a resolução da equação de Schroedinger. De maneira idêntica à teoria Hartree dos átomos, encontra-se que os níveis de energia dos núcleons em um potencial efetivo $V(r)$ dependem dos números quânticos n e l, os quais especificam o comportamento radial e angular dos núcleons nesses níveis. O número quântico l é exatamente o mesmo que o encontrado em física atômica quando consideramos qualquer potencial esfericamente simétrico semelhante a $V(r)$. O número quântico n usado em física nuclear assemelha-se, mas *não é o mesmo*, àquele usado em física atômica simbolizado pela mesma letra. Devido à forma aproximada de poço quadrado do potencial efetivo $V(r)$ encontrado em física nuclear, é mais conveniente nessa área o uso do chamado *número quântico nó radial n*.

A figura 15-17 contém ilustrações esquemáticas de alguns dos níveis de energia, assim como as autofunções associadas correspondentes aos estados ligados de um poço quadrado $V(r)$ tridimensional. À esquerda, a dependência em n das energias dos níveis é dada para um poço cuja largura e profundidade é suficiente para ligar os estados $1s$, $2s$ e $3s$. Os comportamentos radiais das autofunções correspondentes $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ são indicados respectivamente pelos gráficos de $rR(r)$, quantidade cujo quadrado é a densidade de probabilidade radial (usaram-se os níveis de energia respectivos como eixo dos r). A notação $1s$ significa $n = 1$ e $l = 0$, como de hábito. Observe que, para um dado l, a energia aumenta se n aumenta. A razão disso é que $rR(r)$ para $n = 1$ contém essencialmente meia oscilação na região do poço. $rR(r)$ para $n = 2$ contém duas meias-oscilações e $rR(r)$ para $n = 3$ contém três meias-oscilações. Então as autofunções ψ para n maiores terão necessariamente curvaturas maiores, e maiores curvaturas implicam em energias cinéticas ou totais maiores. Observe também que, como seu nome indica, n é o número de nós de $rR(r)$ dentro do poço.

Existem estados ligados no poço da figura 15-17 para valores de l diferentes de $l = 0$. No lado direito dessa figura mostra-se, para um dado n e para os estados $1s$, $1p$ e $1d$, a dependência em l das energias dos níveis assim como o comportamento radial de r vezes as autofunções correspondentes. Como todas elas possuem $n = 1$, todas as funções $rR(r)$ possuem apenas um nó radial. Apesar disso, o comportamento radial da autofunção ψ muda ao mudar l devido à propriedade descrita pela expressão (7-32)

$$\psi \propto R(r) \propto r^l \qquad r \to 0$$

e discutida extensamente nos Capítulos 7 e 9. Esta é uma tendência conhecida que as partículas têm de evitar cada vez mais a origem à medida que l aumenta quando se encontram em estados de um potencial qualquer esfericamente simétrico. Observem que nesses potenciais o momento

angular orbital é constante, o que implica que l seja um bom número quântico. Como o aumento de l a meia oscilação das diferentes funções $rR(r)$ correspondentes a $n = 1$ fica restrito a uma região cada vez menor do eixo dos r. Assim, as autofunções ψ passam a possuir uma curvatura maior e os respectivos níveis de energia ficam mais altos dentro do poço.

Os resultados mais importantes relativos a poços quadrados tridimensionais são que as energias dos estados ligados aumentam quando n aumenta e l permanece constante e que elas também aumentam quando l aumenta e n fica constante. O estudante deverá observar posteriormente que, com o uso do número quântico nó radial n da física nuclear, não há restrições quanto ao maior valor de l para um dado n.

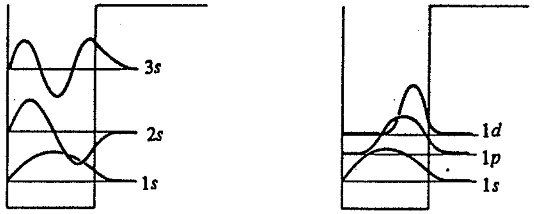


FIGURA 15-17. *À esquerda*: Ilustração qualitativa do produto rR da coordenada radial r e da dependência radial R da autofunção ψ de um poço quadrado tridimensional com $l = 0$ e $n = 1, 2, 3$. Observe que nos desenhos se usaram os níveis de energia como eixos dos r. Como a densidade de probabilidade radial é $P = r^2R^* R = (rR)^2$, se o estudante visualizar os quadrados das funções desenhadas, poderá fazer comparações com as densidades de probabilidade radiais relativas a estados de um potencial coulombiano de átomos com um elétron ou de um potencial efetivo Hartree de átomos com muitos elétrons (ver figuras 7-5 ou 9-10). Nessas comparações, ele deverá se lembrar de que o número quântico n não é usado da mesma forma na física atômica e na física nuclear. Observe também que o número quântico nó radial n da física nuclear especifica precisamente o número de nós que a função rR tem dentro do poço, fato evidenciado nesta figura. *À direita*: Ilustrações análogas para estados com $n = 1$ e $l = 0, 1, 2$. Note particularmente que quando o número quântico momento angular l se torna maior que zero, o núcleon se vê impedido de chegar até a origem, caracterizando o que se poderia chamar de efeito centrífugo.

Esta restrição existe em física atômica porque o número quântico n então usado, chamado número quântico principal, é exatamente igual à soma do número quântico nó radial com o número quântico momento angular orbital. Ou seja,

$$n_{\text{principal}} = n_{\text{radial}} + l$$

Como o menor valor de n_{radial} é 1, o maior valor possível de l para um certo $n_{\text{principal}}$ é $(n_{\text{principal}} - 1)$. A razão pela qual $n_{\text{principal}}$ é usado em física atômica é que se $V(r)$ for um potencial coulombiano atrativo, $V(r) \propto -1/r$, então a maneira com que a energia de um nível aumenta, quando n_{radial} aumenta, torna-se exatamente igual àquela quando l aumenta. Em conseqüência, a energia dos níveis de um potencial coulombiano não depende nem de n_{radial} nem de l mas apenas de $n_{\text{principal}}$, a soma deles. Tal fato fornece um outro esclarecimento sobre a origem da degenerescência dos níveis de energia de um átomo de hidrogênio.

Esclarecimentos adicionais sobre as propriedades da quantidade rR podem ser obtidos através de análise da parte radial da equação de Schroedinger independente do tempo para um potencial $V(r)$ esfericamente

simétrico, representada em (7-17). Esta equação pode ser rearranjada sob a forma

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2(rR)}{dr^2} + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r)\right](rR) = E(rR)$$

que se revela equivalente à equação de Schroedinger unidimensional (em r) para a função rR, exceto que o termo $l(l + 1)\hbar^2/2\mu r^2 = L^2/2\mu r^2$ foi adicionado ao potencial $V(r)$. Este termo é freqüentemente chamado de *potencial centrífugo* por razões que podem ser vistas por meio da equação de conservação da energia de uma partícula clássica de massa μ movendo-se sob a influência de um potencial $V(r)$. Como a partícula deve se deslocar em um plano contendo a origem, sua energia total pode ser descrita em coordenadas polares:

$$E = \frac{1}{2}\mu\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}\mu\left(\frac{r\,d\theta}{dt}\right)^2 + V(r)$$

Como o momento angular orbital também é uma constante de movimento,

$$L = \mu r^2\frac{d\theta}{dt}$$

a equação da energia pode ser escrita

$$E = \frac{1}{2}\mu\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \left[\frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r)\right]$$

e que pode ser interpretada como a equação de conservação da energia para o movimento clássico em uma dimensão se r for a coordenada unidimensional e o termo $L^2/2\mu r^2$ incluído ao potencial $V(r)$. Este termo positivo age como se fosse um potencial repulsivo, tendendo a manter a partícula distante da origem. Quanto maior for o valor de L, maior será o efeito, o que concorda com nossa conclusão anterior. Observe também que para $l = 0$, a equação diferencial para rR é matematicamente idêntica à equação unidimensional de Schroedinger independente do tempo para ψ. É por essa razão que os desenhos de rR, na figura 15-17, para os estados 1s, 2s e 3s se assemelham tanto aos desenhos de ψ para um potencial poço quadrado unidimensional: todas as duas funções são senoidais dentro do poço e decrescem exponencialmente fora. As duas funções não são idênticas todavia, porque rR tem necessariamente o valor zero para todos os estados no ponto $r = 0$.

Após encontrados os níveis de energia dos núcleons em um potencial nuclear efetivo $V(r)$, cuja forma foi suposta ser do tipo poço quadrado, a próxima etapa do modelo de camadas é a de "construir" o núcleo colocando, em ordem crescente de energia, seus N nêutrons e Z prótons nesses níveis. O princípio de exclusão limita a ocupação máxima de cada nível em $2(2l + 1)$ nêutrons ou prótons. Esta ocupação máxima corresponde aos dois possíveis valores do número quântico m_s, que especifica a orientação dos momentos angulares de spin intrínseco de um núcleon, e dos $(2l + 1)$ valores possíveis do número quântico m_l, que especifica a orientação do momento angular orbital do núcleon. Estes dois números quânticos da componente z do momento angular são os mesmos da teoria de Hartree dos átomos. Do mesmo modo, o procedimento de construção de um núcleo por preenchimento de seus níveis de energia é exatamente o mesmo que o usado na teoria de Hartree para construir um átomo pelo preenchimento de seus níveis de energia eletrônicos, exceto que em um núcleo há dois tipos de partículas — os nêutrons e os prótons — sobre os quais o princípio de exclusão se aplica independentemente. No início, esperou-se que uma forma particular para os potenciais $V(r)$ dos diferentes núcleos pudesse ser encontrada de maneira a justificar os números mágicos. Ou seja, que a ordem e o espaçamento dos níveis de energia dos núcleons pudessem ser tais que um nível particular, correspondendo a um estado fortemente ligado e contendo um número adequado de nêutrons ou prótons, ficasse completamente preenchido nos núcleos em que os valores de N ou Z fossem iguais aos números mágicos. Observem a analogia com o preenchimento dos níveis de energia

eletrônicos fortemente ligados dos átomos de gases nobres, cujo Z é igual aos números mágicos atômicos. Muitas formas particulares foram tentadas para a dependência radial do potencial nuclear (incluindo uma muito apropriadamente chamada de "potencial garrafa de vinho", formada por um poço quadrado com uma protuberância centrada na base, assemelhando-se ao perfil do fundo de uma garrafa de vinho, e que tem a propriedade de suprimir parcialmente a dependência em l com a energia). Dessa pesquisa resultou que *não* havia forma alguma de $V(r)$ que levasse nem ao menos à ordem desejada dos níveis de energia dos núcleons para explicar os números mágicos.

O mistério dos números mágicos foi resolvido em 1949 por Mayer e, independentemente, por Jensen que introduziram a idéia de uma interação spin-órbita nuclear. Eles propuseram que cada núcleon em um núcleo sente, além do potencial nuclear efetivo, uma *interação spin-órbita invertida e forte* proporcional a $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$, produto escalar de seus vetores spin e momento angular orbital. A interação é dita forte porque sua energia é muito maior (cerca de 20 vezes) que aquela que seria predita pela fórmula spin-órbita atômica (8-35), igualando $V(r)$ ao potencial nuclear efetivo e m à massa do núcleon. É dita invertida porque a energia do núcleon decresce quando $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ é positivo, e cresce quando esse produto é negativo. Logo, o sinal da interação é oposto ao sinal da interação spin-órbita magnética experimentada por um elétron do átomo; em outras palavras, a energia da interação é *negativa* quando o momento angular total do núcleon $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$ possui sua *máxima* intensidade possível (isto é, quando o ângulo entre $\mathbf{S}$ e $\mathbf{L}$ for o menor possível). Entretanto, como a intensidade da interação spin-órbita é proporcional a $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ exatamente como para um elétron atômico, a intensidade do desdobramento de spin-órbita dos níveis de energia do núcleon será aproximadamente proporcional ao valor do número quântico l, de maneria idêntica como ela é para os níveis de energia eletrônicos. Embora haja semelhanças entre as interações spin-órbita atômica e nuclear, suas diferenças tornam claro que a origem desta última *não é magnética*, origem essa que se relaciona estreitamente com a das forças nucleares, que ainda não é bem conhecida.

A coluna da esquerda da figura 15-18 mostra a ordem e o espaçamento aproximado dos níveis de energia para o caso em que os núcleons estão distribuídos em núcleos cujos potenciais $V(r)$ têm a forma de poços quadrados com bordas arredondadas, como ilustra a figura 15-16. À medida em que os níveis vão sendo preenchidos e a tabela periódica é percorrida, a profundidade dos potenciais é mantida constante enquanto que seus raios aumentam na proporção da raiz cúbica do número de núcleons existentes nos níveis já preenchidos. O mesmo comportamento geral visto na parte esquerda da figura 15-18 é encontrado em todos os potenciais simétricos esféricos possuindo uma forma parecida com um poço quadrado atrativo. Naturalmente, os detalhes da ordem e do espaçamento dos níveis de energia dos núcleons são sensíveis aos detalhes da competição entre a dependência em n e a dependência em l com relação à energia. Essa competição depende por sua vez dos detalhes do comportamento radial do potencial nuclear; verifica-se entretanto que qualquer potencial nuclear razoável fornece essencialmente a mesma ordem e o mesmo espaçamento dos níveis, em relação a n e l, que aqueles obtidos para poços quadrados com bordas arredondadas. Como foi ilustrado no exemplo 15-8, o potencial nuclear efetivo está relacionado com a densidade de massa nuclear e, devido a isso, poços quadrados com bordas arredondadas são certamente as formas corretas desse potencial, pois refletem os valores interiores constantes e as variações suaves na superfície nuclear das densidades de massa. Entretanto, como já vimos e como será discutido em particular no exemplo 15-9, a ordem e o espaçamento dos níveis de energia correspondente a estes potenciais (apresentada na parte esquerda da figura 15-18) não conduzem aos números mágicos observados se a interação spin-órbita não for considerada.

A parte direita da figura 15-18 mostra como os níveis de energia do núcleon são desdobrados pela interação spin-órbita nuclear. Na presença da interação spin-órbita, m_l e m_s deixam

de ser números quânticos úteis porque as componentes z dos momentos angulares orbital e spin intrínseco de um núcleon não são mais constantes quando estes momentos angulares são acoplados por esta interação. Assim, n, l, j e m_j devem ser empregados na identificação dos níveis de energia desdobrados. O número quântico j especifica o módulo do momento angular total J de um núcleon, que é a soma de seus momentos angulares orbital e de spin; m_j é o número quântico que especifica J_z, a componente z de seu momento angular total. Devido à interação spin-órbita, as energias dos níveis dependem não só de n e l mas também de j, sendo que quanto maior for j (correspondendo a maiores valores de J ou $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$), menor será a energia pois o sinal da interação spin-órbita nuclear é invertido. Segundo o princípio de exclusão, cada um desses níveis pode ser ocupado por até $(2j + 1)$ núcleons do mesmo tipo, número esse igual aos possíveis valores de m_j. Este número aparece indicado na figura, na primeira coluna à direita. A segunda coluna mostra a capacidade total de todos os níveis abaixo do nível em questão – este último inclusive. Idem para a terceira coluna exceto que foram selecionados os níveis que se encontram bastante afastados de seus adjacentes superiores. Como esses são os níveis que correspondem a estados mais fortemente ligados que os demais, vemos que o modelo de camadas com uma interação spin-órbita invertida e forte prediz justamente os números mágicos indicados em (15-32).

A figura 15-18 é usada tão freqüentemente pelos físicos nucleares que muitos deles já a memorizaram. Um método fácil de construí-la é o uso do acróstico*

spuds if pug dish of pig

que significa: "(coma) batatas se o porco estiver ruim". A retirada de todas as vogais, exceto a última, fornece

spdsfpgdshfpig

Esta é a seqüência dos l relativos aos níveis não desdobrados até aqueles correspondentes ao número mágico 126. Os valores de n podem ser determinados facilmente pois o primeiro nível s é $1s$, o segundo é $2s$, etc. A outra parte da figura corresponde à aplicação de um desdobramento spin-órbita invertido e proporcional a L.

É necessário observar que a figura 15-18 não é um diagrama de níveis de energia para um certo núcleo em particular. Na verdade ela fornece a ordem na qual os níveis nucleares são dispostos abaixo da energia de Fermi à medida que o raio do potencial nuclear aumenta proporcionalmente a $A^{1/3}$. Isto é, ela dá a ordem na qual os níveis de energia mais elevados dos vários núcleos são preenchidos. Ela indica também as distâncias relativas entre os níveis adjacentes à medida que estes são preenchidos. Assim, esse diagrama é análogo àquele que poderia ser construído para átomos usando somente a parte esquerda da figura 9-14.

Finalmente, mencionaremos que há algumas evidências experimentais e teóricas mostrando que existem talvez pequenas mas importantes modificações na figura 15-18 em relação à ordem de preenchimento dos níveis mais altos no caso de prótons. Discutiremos este ponto na seção 16-2.

EXEMPLO 15-9

Use a figura 15-18 para predizer os primeiros quatro números mágicos para núcleos cujos potenciais têm a forma de poços quadrados com bordas arredondadas, (a) sob a hipótese de que não há interação spin-órbita e (b) sob a hipótese de que existe uma interação spin-órbita invertida e forte.

(a) Se não há interação spin-órbita, então os níveis de energia dos núcleons são simplesmente aqueles indicados na parte esquerda da figura. Lembrando que a capacidade de cada nível é $2(2l + 1)$ e que $s, p, d, f, g, \ldots$ significa $l = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$, vemos que os primeiros níveis e suas capacidades, em ordem crescente de energia, são: $1s$, capacidade 2; $1p$, capacidade 6; $1d$, capacidade 10; $2s$, capacidade 2; $1f$, capacidade 14; $2p$, capacidade 6; $1g$, capacidade 18. O primeiro número mágico será o número de núcleons necessário para preencher o primeiro nível, ou seja 2. O próximo número mágico será o número necessário para preencher os dois primeiros níveis, isto é, $2 + 6 = 8$. Se as energias do terceiro e do quarto níveis são bastante próximas,

* Não existe expressão com o mesmo fim em português. (N. do T.)

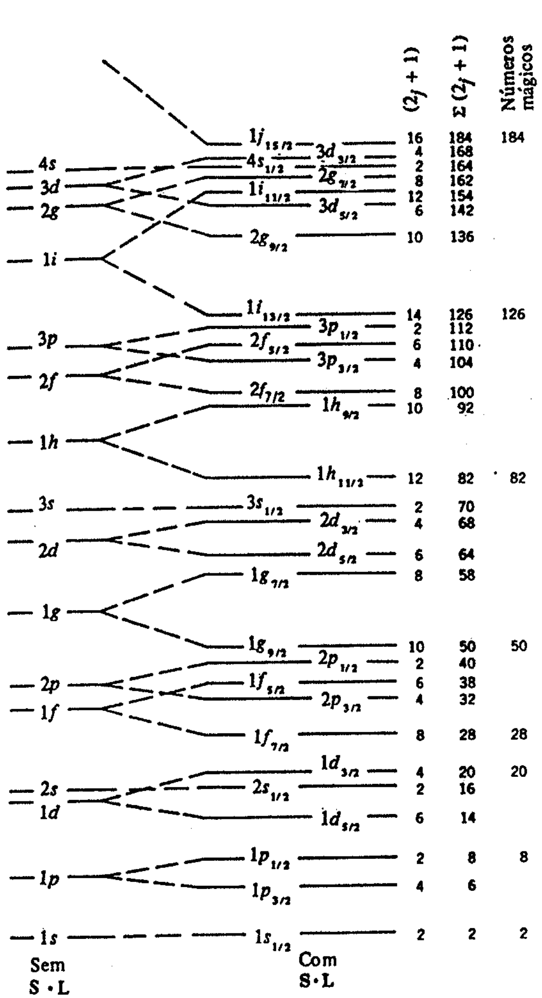


FIGURA 15-18. *À esquerda*: A ordem de preenchimento, quando a ocupação e o raio do poço aumentam, dos níveis de poços quadrados com bordas arredondadas. Não há interação spin-órbita. *À direita*: Os níveis que são obtidos quando uma interação S · L invertida forte é introduzida. A coluna indicada por $(2j + 1)$ mostra o número de núcleons do mesmo tipo que podem ocupar o nível correspondente sem violar o princípio de exclusão. A coluna indicada por $\Sigma(2j + 1)$ fornece para cada nível o número de núcleons existentes entre o nível mais baixo até esse nível, inclusive. Observe que intervalos vazios apreciáveis aparecem acima de cada um dos níveis marcados com um número mágico na última coluna.

como é indicado na figura, o próximo número mágico será o número de núcleons necessário para preencher os quatro primeiros níveis, isto é, $2 + 6 + 10 + 2 = 20$. Até agora, estes números mágicos concordam com os números mágicos observados: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126. Entretanto, o próximo número mágico predito sob a hipótese da não existência da interação spin-órbita será o número total de núcleons necessário para preencher

os primeiros cinco ou seis níveis, dependendo se a diferença de energia entre o quinto ou sexto nível é considerada pequena ou não. Essas duas possibilidades são, respectivamente, $2 + 6 + 10 + 2 + 14 = 34$ e $2 + 6 + 10 + 2 + 14 + 6 = 40$. Em ambos os casos, há desacordo com o número mágico observado, 28. Uma numerologia similar tornará aparente que os números mágicos superiores calculados sob aquela hipótese também estão em desacordo com os valores observados. Com efeito, pode-se mostrar que não é possível remover esta discrepância através de um rearranjo dos espaçamentos – ou mesmo da ordem – dos níveis de energia dos núcleons na ausência da interação spin-órbita.

(b) Se há interação spin-órbita invertida e forte, então os níveis de núcleon se desdobram segundo o diagrama apresentado na parte direita da figura 15-18. A figura também mostra a capacidade $(2j + 1)$ de cada nível assim como a capacidade total $\Sigma\,(2j + 1)$ correspondente a esse nível e aos inferiores. Como pode ser visto na figura, o desdobramento devido à interação spin-órbita não modifica os três primeiros números mágicos já calculados (2, 8, 20), conservando o acordo com a experiência. O interesse em introduzir esta interação é que este acordo é também verificado com relação aos números mágicos superiores. Por exemplo, a interação spin-órbita desdobra o nível $1f$ nos níveis $1f_{7/2}$, de energia menor, e $1f_{5/2}$, de energia maior. Como a capacidade do nível $1f_{7/2}$ é $(2j + 1) = 2 \times 7/2 + 1 = 8$, o número mágico teórico seguinte ao 20 é o $20 + 8 = 28$, em acordo com a experiência. O número mágico observado 50 é reproduzido porque a energia do nível $1g_{9/2}$, cuja capacidade é $2 \times 9/2 + 1 = 10$, é diminuída e aproxima-se da do nível $2p$. Como o número de núcleons acomodados até o nível $2p$ é 40, a inclusão do nível $1g_{9/2}$ conduz à capacidade total $40 + 10 = 50$. A inspeção da figura 15-18 torna aparente a origem dos demais números mágicos. Observe que o fato da separação devido ao desdobramento spin-órbita aumentar à medida que l aumenta desempenha um papel essencial na reprodução dos resultados experimentais. ▲

15-9 PREDIÇÕES DO MODELO DE CAMADAS

O modelo de camadas pode fazer muito mais do que predizer os números mágicos e todas as suas conseqüências. Por exemplo, ele pode também predizer o momento angular total do estado fundamental da grande maioria dos núcleos. Considere os núcleos possuindo N e Z mágicos, como o ${}^{8}O^{16}$, ${}^{20}Ca^{40}$ e o ${}^{82}Pb^{208}$. De acordo com o modelo, a estrutura desses núcleos é tal que todas as suas subcamadas de prótons e nêutrons estarão completas e, como aliás o princípio de exclusão o exige, os vetores spin intrínseco e momento angular orbital de todos os núcleons se adicionam resultando um momento angular total nulo. (A prova formal deste resultado óbvio é essencialmente a mesma daquela apresentada no Apêndice K.) Este valor concorda com as medidas, como foi discutido na seção 15-2, que indicam que para esses núcleos o número quântico do momento angular total – chamado spin nuclear – é $i = 0$. Para os núcleos que possuem um número mágico de núcleons de um tipo e um número mágico mais, ou menos, um de núcleons de outro tipo, a aplicação do princípio de exclusão implica em que o momento angular total do núcleo seja o momento angular total do núcleon extra ou (veja Apêndice K) do buraco. Assim, para tais núcleos, o spin nuclear i deve ser igual ao número quântico do momento angular total j do núcleon extra ou do buraco.

EXEMPLO 15-10

Use a figura 15-18 e o princípio de exclusão para predizer os spins do estado fundamental dos seguintes núcleos: (a) ${}^{7}N^{15}$, (b) ${}^{8}O^{17}$, (c) ${}^{19}K^{39}$, (d) ${}^{82}Pb^{207}$ e (e) ${}^{83}Bi^{209}$.

(a) Com base na figura 15-18, o ${}^{7}N^{15}$ é duplamente mágico exceto pelo buraco na subcamada $1p_{1/2}$ de prótons. Então deve ter um spin i igual ao valor $j = 1/2$ para aquela subcamada. Essa predição concorda com a experiência. O mesmo resultado pode ser obtido através de um ponto de vista ligeiramente diferente, como será visto no exemplo 15-11.

(b) O núcleo ${}^{8}O^{17}$ é duplamente mágico, exceto pelo nêutron extra na subcamada $1d_{5/2}$. Assim ele deve ter um $i = j = 5/2$, em acordo com a experiência.

(c) O ${}^{19}K^{39}$ é predito ser um núcleo duplamente mágico, exceto pelo buraco na subcamada $1d_{3/2}$ de prótons, o que implica em $i = j = 3/2$. Este resultado também é verificado experimentalmente.

(d) De acordo com a figura 15-18, o ${}^{82}Pb^{207}$ é duplamente mágico, exceto pelo buraco na subcamada $1i_{13/2}$ de nêutrons. Então o princípio de exclusão prediz que ele deva ter um spin $i = j = 13/2$. Entretanto, o

spin medido é $i = 1/2$. Essa divergência não é devida a uma violação do princípio de exclusão e sim a um insucesso parcial da figura 15-18, como veremos posteriormente.

(e) A figura prediz que o $_{83}Bi^{209}$ é duplamente mágico, exceto pelo próton extra na subcamada $1h_{9/2}$. Assim seu spin deve ser $i = j = 9/2$. Tal valor concorda com a experiência. ▲

Consideraremos agora núcleos para os quais os valores N e/ou Z não são próximos dos números mágicos. Neste caso, as subcamadas terão vários núcleons, ou buracos, e o problema de como os momentos angulares de spin intrínseco e orbital desses núcleons se acoplam é bastante semelhante ao que foi estudado no Capítulo 10 referente ao comportamento dos elétrons nos átomos. Entretanto há diferenças importantes entre átomos e núcleos a esse respeito. Uma delas é que a maioria dos átomos obedece o chamado acoplamento LS, enquanto essencialmente todos os núcleons obedecem o chamado acoplamento JJ. A diferença reside no fato de que os esquemas de acoplamento obedecidos por átomos e por núcleos dependem da intensidade da interação spin-órbita e esta é relativamente fraca nos átomos e bastante forte nos núcleos (veja seção 10-3). Assim, nos núcleos, a interação spin-órbita domina o acoplamento; em outros termos, no *acoplamento JJ*, o momento angular de spin intrínseco de um núcleon se acopla fortemente com seu próprio momento angular orbital para formar o momento angular total para esse núcleon. Tal fato acontece para cada núcleon. Finalmente, os diversos momentos angulares totais que foram assim formados se acoplam entre si, mas com uma intensidade não tão forte, para formar o momento angular total do núcleo. Uma outra diferença entre os acoplamentos em átomos e em núcleos é que o acoplamento final que forma o momento angular total do núcleo é particularmente simples. Esta afirmação se torna aparente quando observamos que todos os núcleos com N par e Z par têm um momento angular total $i = 0$, como foi visto na seção 15-2. Uma explicação possível é que, sempre que existir um número par de núcleons de um mesmo tipo em uma subcamada, o momento angular total desses núcleons acoplam-se de forma que o momento angular total do núcleo seja zero. Tal fato é verdadeiro, mas o acoplamento é ainda mais simples. Existem bastantes evidências indicando que os momentos angulares totais dos prótons em uma subcamada acoplam-se em *pares* produzindo um momento angular total nulo para *cada* par, o mesmo acontecendo com pares de nêutrons na mesma subcamada.

Algumas das evidências para essa tendência de emparelhamento já foram anteriormente apresentadas na discussão sobre abundância dos núcleos estáveis e da forma de massa semi-empírica. Sua origem é a *interação de emparelhamento*, que é uma interação nuclear residual. Ela representa uma parte da interação nuclear total experimentada pelos núcleos e que não é descrita pelo potencial efetivo esfericamente simétrico $V(r)$ do modelo de camadas ou pela interação spin-órbita. Embora não seja descrita por estas características do modelo de camadas, a interação de emparelhamento pode ser predita por elas. O potencial efetivo $V(r)$ representa as interações experimentadas por um núcleon, *em média*. A interação de emparelhamento representa um *desvio desta interação média* descrita por $V(r)$ que aparece quando um núcleon se encontra particularmente próximo de outro núcleon e com o qual ele pode ter uma *interação individual*. Tal comportamento envolve uma colisão de núcleons em estados degenerados de uma subcamada parcialmente ocupada, como foi mencionado na seção 15-7. Dois núcleons possuindo os mesmos valores de j mas valores opostos de m_j (por exemplo, $j = 5/2, m_j = 5/2; j = 5/2, m_j = -5/2$) entram em colisão sob uma interação desse tipo e em seguida passam a ocupar estados disponíveis cujos m_j são diferentes dos primeiros mas têm ainda valores opostos (por exemplo, $j = 5/2, m_j = 3/2; j = 5/2, m_j = -3/2$). É claro que o momento angular se conserva nessas colisões e que estas não são inibidas pelo princípio de exclusão. A energia do sistema é diminuída porque, durante a colisão, os núcleons encontram-se particularmente próximos e o princípio de exclusão não os impede de interagirem fortemente com uma força nuclear atrativa de curto alcance.

Devido à grande intensidade e ao curto alcance das forças nucleares existentes entre os núcleons, os desvios da média produzida pela interação de emparelhamento são pronunciados. Logo, a interação de emparelhamento é bastante forte, embora não tanto quanto a interação spin-órbita. Ela é de curto alcance, exatamente como a força nuclear responsável pela flutuação causadora dessa interação. Ela é atrativa porque essa força o é também. Uma interação similar resultante de um desvio em relação à média, chamada interação coulombiana residual, aparece no tratamento de átomos, como vimos na seção 10-3. No caso atômico, a interação coulombiana residual *repulsiva* entre os elétrons de uma subcamada tende a fazer com que eles formem acoplamentos *paralelos* de seus momentos angulares. No caso nuclear, a tendência é a formação de acoplamentos *antiparalelos* porque a interação nuclear residual entre os núcleons é *atrativa*. A razão pode ser entendida através de argumentos similares àqueles usados para os acoplamentos atômicos (veja seção 10-3), no caso de uma interação residual atrativa. Em suma, estes argumentos mostram que desde que dois núcleons do *mesmo tipo* são descritos por uma autofunção total anti-simétrica, em média eles se aproximam um do outro se seus spins são essencialmente antiparalelos. Eles podem também, em média, se aproximar se seus momentos angulares orbitais forem essencialmente antiparalelos, porque nesse caso eles se movem em direções opostas sobre a mesma "órbita" e assim passam freqüentemente um pelo outro. Então eles formam um par "compacto" se seus vetores momento angular são essencialmente antiparalelos. Quando eles formam esse tal par compacto com momento angular total nulo, a força nuclear agindo entre eles produz uma importante contribuição à energia de ligação do núcleo, tornando-o mais estável. Graças a esse mecanismo, pode-se compreender a tendência para a formação de pares e como são mantidos essencialmente antiparalelos os vetores momento angular total por ocasião da seqüência de colisões entre eles. Estas colisões mudam a orientação da órbita, mas os núcleons continuarão a mover-se em direções opostas seja qual for a nova órbita.

O decréscimo da energia, devido ao acoplamento de um par de núcleons do mesmo tipo, ou *energia de emparelhamento*, dá lugar a uma preferência dos núcleos de ter Z e N pares, assim como à presença do termo de emparelhamento na fórmula de massa semi-empírica. Ele é também responsável pelo insucesso ocasional da figura 15-18 na predição correta dos spins nucleares dos estados fundamentais. No caso do $_{82}Pb^{207}$, estudado no exemplo 15-10, o spin nuclear é 1/2 porque é energeticamente mais favorável a um nêutron da subcamada $3p_{1/2}$ se emparelhar com o nêutron não emparelhado da subcamada $1i_{13/2}$ e deixar um buraco na subcamada $3p_{1/2}$. A razão disso é que a energia de emparelhamento é maior à medida que os valores de l dos componentes do par aumentam. Com efeito, se l aumenta, o movimento dos núcleons aproxima-se do movimento clássico (isto é, de um confinamento das órbitas das partículas em um plano) e isso aumenta a superposição de suas funções de onda (isto é, elas se aproximam). Uma vez que as duas subcamadas têm energias quase iguais, o efeito de emparelhamento predomina.

Se uma subcamada contém um número par de núcleons, seus momentos angulares totais devem se acoplar entre si de maneira a produzir um momento angular total nulo. Se um outro núcleon é adicionado, deve ser difícil para ele perturbar os pares já formados porque a interação de emparelhamento é relativamente forte. Dessa forma, o momento angular total de toda a subcamada é determinado pelo núcleon não emparelhado. Em resumo, o *momento angular de um núcleo de A ímpar é inteiramente devido ao momento angular total de um único núcleon não emparelhado na subcamada ocupada de energia mais alta; o spin nuclear i deve ser igual ao valor do número quântico j dessa subcamada.* Com apenas uma ou duas exceções, a regra acima aplicada conjuntamente com a figura 15-18 reproduz os valores observados de i para todos os núcleos de A ímpar. Entretanto, devido ao efeito de emparelhamento discutido no parágrafo anterior, é necessário levar em consideração trocas ocasionais na ordem de procedimento de alguns níveis relativamente próximos.

Para núcleos de A ímpar, o modelo de camadas é também bastante bem sucedido nas pre-

dições das paridades das autofunções nucleares, isto é, se elas são funções pares ou ímpares de suas variáveis espaciais (veja (8-44) e (8-45)). Devido ao fato dos núcleons no modelo de camadas se movimentarem independentemente, uma autofunção nuclear pode ser escrita como um produto das autofunções de cada um de seus núcleons – exatamente como na teoria de Hartree dos átomos. Mostraremos no exemplo 15-11 que a paridade da autofunção nuclear é a mesma que a paridade da autofunção correspondente ao núcleon não emparelhado. E porque (8-47) mostra que a paridade desta autofunção é dada por $(-1)^l$, concluímos que *se o núcleon não emparelhado se encontra em uma subcamada correspondente a l par, então a paridade nuclear é par; se l é ímpar, então a paridade é ímpar.* No próximo capítulo nós veremos que a paridade nuclear é extremamente importante na determinação dos tipos de transição que ocorrem em certas espécies de radioatividade e de reações nucleares porque existem regras de seleção envolvendo essas paridades.

Deve ser aparente que o modelo de camadas prediz, *para N e Z pares, que o spin nuclear é $i = 0$ a paridade nuclear é par.* Este resultado concorda com a experiência. Para núcleos de A par, mas com N e Z ímpares, o valor de j e da paridade das autofunções são preditos para cada um dos dois núcleons não emparelhados. A partir dessa informação, a paridade nuclear pode ser obtida imediatamente mas, com relação ao valor do spin nuclear, somente é possível estabelecer limites e dizer que ele precisa ser um número inteiro. Existem entretanto apenas alguns núcleos ímpar-ímpar. Os argumentos contidos nos dois últimos parágrafos podem ser utilizados para obter informações sobre os spins e paridades dos primeiros estados excitados dos núcleos. Como veremos posteriormente, essas informações serão fidedignas somente se os valores de N e/ou Z se encontrarem próximos dos números mágicos.

EXEMPLO 15-11

Faça predições sobre o spin nuclear e a paridade do estado fundamental dos seguintes núcleos: (a) ${}^8O^{16}$, (b) ${}^8O^{17}$, (c) ${}^8O^{18}$, (d) ${}^7N^{15}$, (e) ${}^7N^{14}$.

(a) O núcleo ${}^8O^{16}$ possui N e Z pares e também é duplamente mágico pois N e Z são ambos iguais a 8. Ele tem dois nêutrons na subcamada $1s_{1/2}$ que se acoplam formando em par e produzindo um momento angular total nulo. Estes dois nêutrons são descritos por uma autoformação de paridade par, uma vez que $l = 0$, contribuindo assim com uma paridade par no produto das autofunções. Existem quatro nêutrons na subcamada $1p_{3/2}$ que se acoplam em dois pares que possuem momento angular total nulo. Todos estes quatro núcleons são descritos por autofunções de paridade ímpar, uma vez que $l = 1$, mas o produto de quatro funções ímpares é uma função par e, assim, contribuem também com uma paridade par no produto das autofunções. Existem dois nêutrons na subcamada $1p_{1/2}$, que formam um par de momento angular total nulo. Participam com duas autofunções ímpares no produto das autofunções e contribuirão globalmente com paridade par. O mesmo raciocínio se aplica aos prótons desse núcleo. O resultado final é que o spin nuclear é zero e que a paridade é par.

(b) O núcleo ${}^8O^{17}$ possui N ímpar e Z par. Seus nêutrons e prótons têm as mesmas características dos do ${}^8O^{16}$, exceto que há um nêutron extra não emparelhado na subcamada $1d_{5/2}$. Isto dá ao núcleo um spin $i = 5/2$. A paridade da autofunção para o nêutron não emparelhado é par pois $l = 2$; a paridade nuclear será então também par.

(c) O ${}^8O^{18}$ é um núcleo par-par. As predições são que seu spin seja nulo e sua paridade seja positiva. As razões são que existem dois nêutrons na subcamada $1d_{5/2}$, os quais formam um par de momento angular total nulo e possuem ambos autofunções de paridade par.

(d) O ${}^7N^{15}$ é um núcleo N-par e Z-ímpar. Seus nêutrons e prótons se comportam como os do ${}^8O^{16}$, exceto que existe um próton não emparelhado na subcamada $1p_{1/2}$. Este próton extra dá ao núcleo um spin $i = 1/2$. Como sua autofunção é ímpar porque $l = 1$, a paridade nuclear é também ímpar. Observe que foi possível predizer o spin nuclear, segundo um ponto de vista um pouco diferente, no exemplo 15-10.

(e) O ${}^7N^{14}$ é um núcleo ímpar-ímpar. Ele tem um próton não emparelhado na subcamada $1p_{1/2}$ e também um nêutron não emparelhado na mesma subcamada. Ambos têm um número quântico momento angular total $j = 1/2$. Não podemos dizer precisamente qual será o spin nuclear sem antes saber como estas duas partículas vão acoplar seus momentos angulares. Mas podemos dizer que existem apenas duas possibilidades para os spins nucleares: $i = 0$ ou $i = 1$. A experiência mostra que $i = 1$ é o valor correto. Podemos dizer sem ambigüidade que a paridade nuclear será par, uma vez que o próton e o nêutron não emparelhados dão con-

tribuições do mesmo tipo e o produto será necessariamente uma função par. Essa predição é confirmada pela experiência, assim como o são todas as predições feitas neste exemplo. ▲

O modelo de camadas não é tão bem sucedido em predizer os momentos dipolares magnéticos dos núcleos. Ele estipula que o momento dipolar magnético de um núcleo de A ímpar (isto é, N par e Z ímpar, ou N ímpar e Z par) deve ser devido inteiramente àquele do núcleon celibatário (não emparelhado). Isto porque supõe-se que os momentos dipolares magnéticos dos outros núcleons cancelem-se par a par, pois seus momentos angulares totais assim o fazem. Os resultados experimentais são ilustrados nas duas partes da figura 15-19 para os núcleos N-par, Z-ímpar e para os N-ímpar, Z-par. Esses resultados foram obtidos pelo processo indicado na seção 15-2. A figura também apresenta as chamadas *linhas de Schmidt*, que representam as predições do modelo em camadas para os casos em que os momentos angulares de spin e orbital do núcleon não emparelhado são essencialmente paralelos ou essencialmente antiparalelos, ou seja, correspondem aos dois casos possíveis $j = l + 1/2$ ou $j = l - 1/2$. Os resultados apresentam apenas uma quase irreconhecível tendência de seguir qualitativamente as predições do modelo de camadas.

O insucesso do modelo origina-se na hipótese de que o momento dipolar magnético nuclear é devido unicamente ao núcleon celibatário. Não é verdade que todos os outros núcleons estão *sempre* emparelhados de tal maneira que seus momentos angulares totais e seus momentos dipolares magnéticos se cancelem rigorosamente. Esta hipótese é suficientemente boa para permitir uma predição correta do valor do momento angular total do núcleo, uma vez que essa quantidade é quantizada. Se ocasionalmente os pares têm um momento angular total não nulo, nesse instante o núcleon não emparelhado *precisa* ter exatamente o momento angular total adequado para compensar e manter constante o valor momento angular total do núcleo. Este tipo de compensação não pode ocorrer para os momentos de dipolo magnéticos, pois os fatores g, que relacionam os módulos dos momentos de dipolo magnéticos aos do momento angular, variam quando os acoplamentos entre os momentos angulares mudam. E como o momento de dipolo magnético nuclear não tem um *módulo* quantizado, não há razão para que uma tal compensação exista.

15-10 O MODELO COLETIVO

O modelo de camadas baseia-se na idéia de que as partes constituintes do núcleo movem-se independentemente. O modelo da gota líquida implica justamente o oposto, pois em uma gota de líquido incompressível o movimento de qualquer parte constituinte é correlacionado com o movimento de todas as partes vizinhas. O conflito entre estas idéias enfatiza que um *modelo* fornece apenas uma descrição de um *determinado conjunto* de fenômenos sem levar em consideração a existência de outros modelos, eventualmente incompatíveis, usada na descrição de outros conjuntos. Uma *teoria*, como a relatividade ou a teoria quântica, fornece uma descrição de um *conjunto muito grande* de fenômenos. Na fronteira entre seu próprio conjunto de fenômenos e outros conjuntos de fenômenos, uma teoria une-se sem conflito com outras teorias usadas na descrição desses outros conjuntos.

À medida que a física nuclear evolui, tentativas são feitas no sentido de remover os conflitos entre os diversos modelos e unificá-los em modelos mais amplos. O mais bem sucedido e o mais importante exemplo é o *modelo coletivo do núcleo*, que combina certas características dos modelos de camadas e da gota líquida. Este trabalho foi feito parcialmente por Aage Bohr, cujo pai desenvolveu o modelo de Bohr do átomo. O modelo coletivo supõe que os núcleons das subcamadas incompletas de um núcleo movem-se independentemente em um potencial nuclear efetivo produzido pelo *caroço* formado pelas subcamadas totalmente ocupadas como no modelo

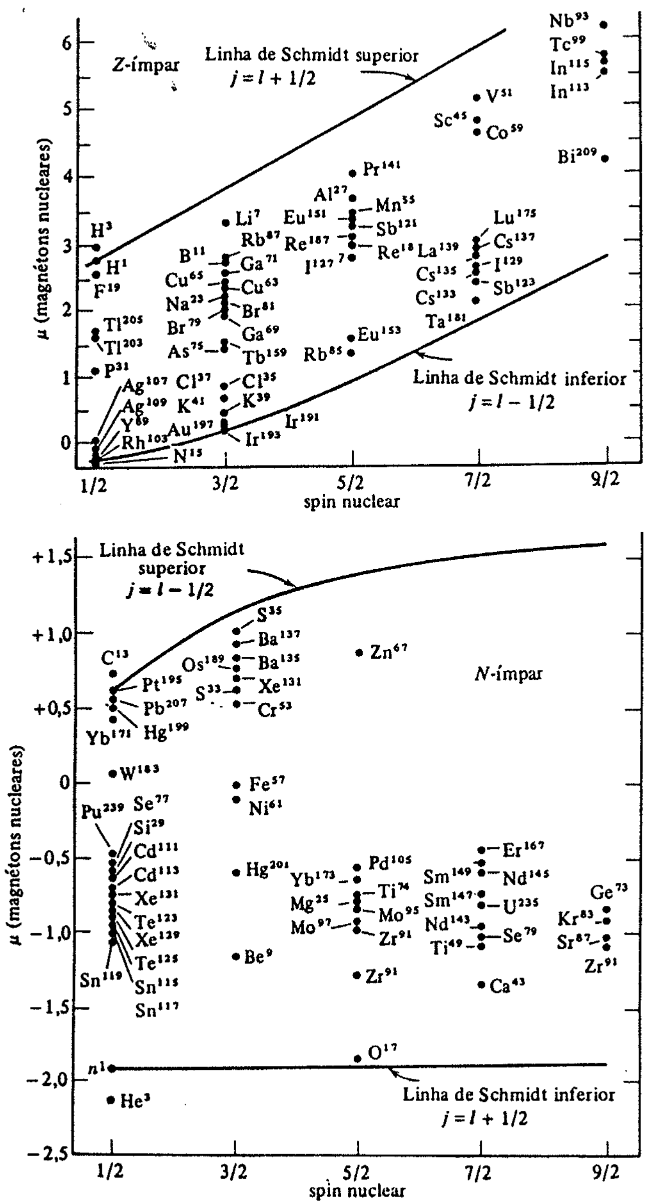


FIGURA 15-19. *No alto*: momentos dipolares magnéticos medidos dos núcleos N par − Z ímpar e as predições do modelo de camada. A linha superior é a predição correspondente à suposição de que o spin e o momento angular orbital do próton não emparelhado são essencialmente paralelos; a linha inferior é a predição correspondente à suposição de que estes momentos angulares são essencialmente antiparalelos. *Embaixo*: idem para os núcleos N ímpar − Z par. Neste caso, a linha inferior corresponde à suposição "paralela" e a linha superior corresponde à suposição "antiparalela".

de camadas. Entretanto, o potencial efetivo produzido pelo caroço não é o potencial $V(r)$ esfericamente simétrico estático usado no modelo de camadas; em seu lugar, é empregado um potencial capaz de se deformar. Essas deformações representam um movimento correlacionado, ou coletivo, dos núcleons no caroço do núcleo e que são associados com o modelo da gota líquida.

Como no modelo de camadas, os núcleons preenchem os níveis de energia do potencial, os quais são desdobrados pela mesma interação spin-órbita, conduzindo aos mesmos números mágicos e às mesmas predições do spin nuclear e paridade. Considere um núcleo cujo número de núcleons é igual a um número mágico mais um. Na figura 15-18 uma inspeção dos níveis de energia do modelo de camadas mostra que o núcleon extra terá um momento angular orbital relativamente grande. Classicamente, ele se deslocará numa órbita de raio relativamente grande, próxima à superfície do caroço formado pelas subcamadas totalmente ocupadas. Devido à interação nuclear atrativa entre o núcleon extra e os núcleos do caroço, o caroço é deformado. Protuberâncias circulam em volta da superfície do caroço, seguindo o movimento do núcleon extra. Este efeito é bastante parecido com o fenômeno das marés na superfície da Terra, as quais acompanham o movimento da Lua e cuja origem se deve à interação gravitacional atrativa. Se existem dois núcleons extras do mesmo tipo, suas órbitas clássicas situar-se-ão essencialmente no mesmo plano mas eles se deslocarão com direções opostas em volta da superfície do caroço. A razão disso é que a interação de emparelhamento entre eles provocará um acoplamento "antiparalelo" de seus momentos angulares. Este comportamento aumenta a deformação do caroço. Fisicamente, a distorção do caroço afeta o movimento dos núcleons extras. Matematicamente, este fato é descrito através de uma distorção no potencial efetivo no qual estes núcleons se movem. Uma das conseqüências disto é o aumento enorme das dificuldades na resolução da equação de Schroedinger para esse potencial. Uma outra conseqüência é a extensão considerável do conjunto de fenômenos que podem ser descritos com precisão pelo modelo.

Por exemplo, no modelo coletivo, parte do momento angular total do núcleo encontra-se sob a forma de momento angular orbital nas "ondas de maré" que circulam em torno da superfície do núcleo. Uma deformação móvel, parcialmente composta de prótons, dá origem a uma corrente elétrica que produz um momento dipolar magnético proporcional a seu momento angular. Isto também é verdade em relação ao movimento de um núcleon extra, caso em que o modelo de camadas considera que esse núcleon é inteiramente responsável pelo momento dipolar magnético nuclear, mas a constante de proporcionalidade não é a mesma. Relativamente ao momento angular existente, uma deformação móvel produz um momento dipolar magnético inferior ao produzido por um próton em movimento e superior ao de um nêutron em movimento. Essas diferenças vão exatamente remover as discrepâncias entre os momentos dipolares magnéticos nucleares observados e as predições do modelo de camadas, mostradas pelas linhas de Schmidt na figura 15-19.

O estudante pode observar uma analogia entre o comportamento de dois elétrons com spins antiparalelos, movendo-se sempre em direções opostas em um par de Cooper em um supercondutor e o comportamento de dois nêutrons ou de dois prótons movendo-se sempre em direções opostas em uma subcamada incompleta de um núcleo e cujos spins, devido à interação de emparelhamento nuclear, são também antiparalelos. Uma outra analogia é que, em ambos os casos, o comportamento de um par de partículas que interagem influencia e é influenciado pelo comportamento de outras partículas do sistema, as quais se movem coletivamente. Outras analogias são também encontradas entre os métodos matemáticos usados nos cálculos de supercondutividade BCS e nos cálculos do modelo coletivo nuclear.

Uma propriedade nuclear que pode ser perfeitamente explicada em termos do modelo coletivo é o momento quadrupolar elétrico q. As medidas de desdobramento hiperfino capazes de determinar q foram brevemente explicadas na seção 15-2. Nessa ocasião, havia-se precisado que q é uma medida do desvio da simetria esférica da distribuição de carga nuclear, o qual é obtido

em medidas tais como desdobramento hiperfino, as quais são sensíveis à média no tempo desse desvio. A definição exata do momento quadrupolar elétrico é

$$q = \int \rho [3z^2 - (x^2 + y^2 + z^2)]\, d\tau \qquad (15\text{-}35)$$

onde ρ é o valor médio no tempo da densidade de carga nuclear em unidades de carga do próton e onde a integral tridimensional é feita sobre o volume nuclear, sendo $d\tau$ o elemento de volume. Observe que q é igual a z, o número de prótons do núcleo, multiplicado pela média sobre ρ da diferença entre três vezes o quadrado da coordenada z e a soma dos quadrados de todas as coordenadas. Isto é

$$q = Z[3\overline{z^2} - (\overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2})] \qquad (15\text{-}36)$$

Fica claro então que $q = 0$ se a densidade de carga nuclear for esfericamente simétrica, pois neste caso $\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2}$. Se ρ não for esfericamente simétrico, terá pelo menos um eixo de simetria dirigido segundo a direção em torno da qual o momento angular do núcleo precessiona. Nos casos típicos, a densidade de carga é um elipsóide com o eixo de simetria determinado por essa direção. Nas expressões (15-35) e (15-36), considerou-se como eixo de simetria o eixo z. A segunda destas expressões mostra imediatamente que $q > 0$ se há uma deformação de ρ na direção do eixo z tal que $\overline{z^2} > \overline{x^2} = \overline{y^2}$ e que $q < 0$ se hover um achatamento $\overline{z^2} < \overline{x^2} = \overline{y^2}$.

Os valores observados correspondentes à média no tempo do momento quadrupolar elétrico nuclear q são mostrados na figura 15-20. Algumas características dos dados apresentados nessa figura podem ser compreendidos qualitativamente em termos do modelo de camadas. Por exemplo, este modelo prediz $q < 0$ para um núcleo N-par, Z-ímpar com Z igual a um número mágico mais um. A razão disto é que o núcleo é constituído por subcamadas de prótons totalmente preenchidas, dando origem a uma distribuição de carga esfericamente simétrica, mais um próton arbitrário movendo-se em uma "órbita" situada aproximadamente em um plano perpendicular ao seu eixo de simetria. Assim, a distribuição de carga pode ser considerada como se estivesse achatada na direção de seu eixo de simetria. Para um núcleo N-par, Z-ímpar com Z igual a um número mágico menos um, o modelo de camadas prediz corretamente $q > 0$ pois este núcleo contém um buraco-próton (a ausência de carga) movendo-se em uma órbita similar. Estes argumentos do modelo de camadas são ilustrados na figura 15-21 e tornam plausíveis as seguintes observações: a) q é positivo para um núcleo N-par, Z-ímpar se Z se encontra em uma faixa logo abaixo de um número mágico; b) q é zero se Z coincide com um número mágico e c) q é negativo se Z se encontra em uma faixa logo acima de um número mágico. Entretanto, o modelo de camadas não é capaz de fornecer corretamente resultados quantitativos para os momentos quadrupolares elétricos. As predições desse modelo para os valores de q são geralmente baixas, sendo que, para certos núcleos situados entre números mágicos, elas são inferiores aos valores observados por um fator superior a 10.

EXEMPLO 15-12

Estime a predição do modelo de camadas para o valor médio no tempo do momento quadrupolar elétrico q do núcleo $^{51}Sb^{123}$ e compare-o com o valor medido apresentado na figura 15-20.

De acordo com o modelo de camadas, a distribuição de cargas desse núcleo é constituída por um caroço esfericamente simétrico de subcamadas de prótons completamente ocupados envolto por um próton celibatário na subcamada $1g_{7/2}$. Como o momento angular orbital deste protón é elevado ($l = 4$), pode-se, com uma boa aproximação, supor que ele se move em uma órbita do tipo da de Bohr, cujo raio é próximo do raio nuclear r'. (Lembre-se que foi visto na seção 7-8 que o movimento orbital aproxima-se do limite clássico à medida que l torna-se elevado.) Assim, a média no tempo da distribuição de carga nuclear assemelha-se ao

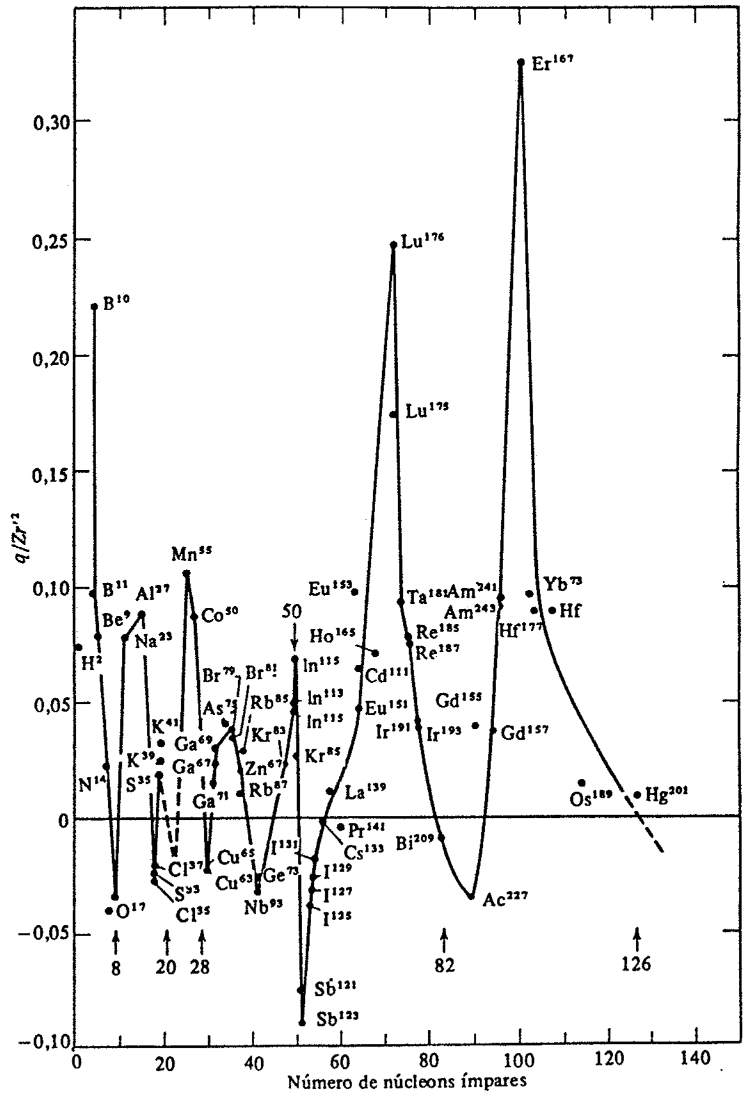


FIGURA 15-20. O momento quadrupolar elétrico nuclear q, em relação ao eixo de simetria, dividido por Zr'^2, para os núcleos de A ímpar. A quantidade r' representa a distância média entre o centro da distribuição elipsoidal, de carga $+Ze$, e a superfície. A quantidade $1 + q/Zr'^2$ é aproximadamente igual à razão entre o eixo do elipsóide paralelo à direção de simetria e o eixo perpendicular a essa direção.

que é mostrado na parte esquerda da figura 15-21. O caroço esférico não fornece contribuição alguma ao momento quadrupolar elétrico nuclear q. Considerando o eixo de simetria como sendo o eixo de z, temos:

$$q = \int \rho[3z^2 - (x^2 + y^2 + z^2)]d\tau$$

onde ρ é aproximadamente a densidade de carga para um anel de raio r' uniformemente carregado situado em um plano perpendicular a z. Assim, ρ é nulo, exceto para $x^2 + y^2 = r'^2$ e $z = 0$, o que permite escrever

$$q \simeq \int \rho[-r'^2]d\tau = -r'^2 \int \rho\, d\tau$$

O valor da integral de ρ é um, pois o anel contém a carga de um próton e ρ é medido em unidades de carga de um próton. Conseqüentemente, uma estimativa do resultado predito pelo modelo de camadas para o q do $^{51}Sb^{123}$ é

$$q \simeq -r'^2$$

De acordo com a figura 15-20, o valor medido de q para esse núcleo é tal que

$$\frac{q}{Zr'^2} \simeq -0{,}09$$

ou seja,

$$q \simeq -0{,}09Zr'^2 \simeq -0{,}09 \times 51r'^2 \simeq -5r'^2$$

Este resultado mostra que, comparado ao valor experimental, a predição de modelo de camadas é muito baixa, pois é aproximadamente 5 vezes inferior. ▲

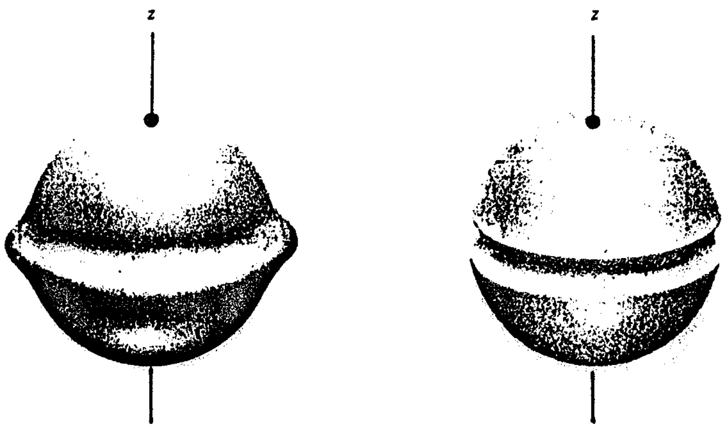


FIGURA 15-21. *À esquerda*: ilustração esquemática de um núcleo cujo Z é igual a um número mágico mais um. Dentro de uma aproximação relativamente boa, o próton move-se em uma órbita de raio igual ao raio nuclear e sua distribuição de carga média no tempo assemelha-se a um anel. A distribuição total de carga contém um excesso de carga, relativamente a uma distribuição esférica, em um plano perpendicular ao eixo de simetria (o eixo z). O núcleo tem, neste caso, um momento quadrupolar negativo. *À direita*: ilustração de um núcleo, cujo Z é um número menos um, apresentando um buraco devido à ausência do próton. Feita a média no tempo, esse buraco dá lugar a um anel contendo uma falta de carga em plano perpendicular ao eixo de simetria. O momento quadrupolar elétrico é então positivo, pois a distribuição de cargas apresenta um excesso de carga, relativamente a uma distribuição esférica na direção do eixo de simetria (o eixo z).

Uma outra predição do modelo de camadas é que o valor do momento quadrupolar elétrico dos núcleos de A ímpar depende de maneira significativa se eles possuem N ímpar, Z par ou N par, Z ímpar. A razão está simplesmente relacionada com o fato de que os núcleons ímpares são nêutrons sem carga, no primeiro caso, e prótons com carga, no segundo caso. Entretanto, a figura 15-20 mostra que o valor de q para núcleos de A ímpar depende unicamente do número de núcleons, independentemente se estes núcleos são carregados ou não.

O modelo coletivo explica todas as características dos momentos quadrupolares elétricos medidos e que são incorretamente preditas pelo modelo de camadas. Com efeito, se o caroço pode se deformar, as cargas de muitos prótons passam então a contribuir para o momento quadrupolar elétrico total, produzindo valores suficientemente elevados de q. Para núcleos compreendidos entre os números mágicos, as deformações do caroço se tornam bastante importantes e, conseqüentemente, os valores dos momentos quadrupolares elétricos tornam-se igualmente bastante elevados. Como as deformações podem ser provocadas por núcleons extras de qualquer uma das duas espécies, o modelo coletivo explica por que os valores de q não dependem sensivelmente se os núcleons ímpares são nêutrons ou prótons.

Além das rotações coletivas do caroço nuclear que estamos considerando, também existem vibrações coletivas. Com toda a certeza o exemplo mais espetacular é a fissão nuclear. Este assunto será discutido no próximo capítulo.

TABELA 15-3. Modelos Nucleares e Propriedades do Estado Fundamental dos Núcleos

Nome	Hipóteses	Teoria Usada	Propriedades Preditas
Modelo da gota líquida	Os núcleos têm densidades de massa similares e energias de ligação proporcionais às suas massas (como gota de um líquido carregado eletricamente)	Clássica (termos de assimetria e emparelhamento introduzidos sem justificativas)	Massa e energias de ligação médias precisas (determinadas através da fórmula de massa semi-empírica)
Modelo do gás de Fermi	Os núcleons movem-se independentemente no potencial nuclear efetivo	Estatística quântica relativa ao gás de Fermi de núcleons	Profundidade do potencial nuclear efetivo. Termo de assimetria
Modelo de camadas	Os núcleons movem-se independentemente no potencial nuclear efetivo com um forte acoplamento spin órbita invertido	Resolução da equação de Schroedinger correspondente ao potencial nuclear efetivo	Números mágicos, spins nucleares, paridades nucleares, termo de emparelhamento
Modelo coletivo	Potencial nuclear efetivo experimenta deformações	Resolução da equação de Schroedinger para um potencial efetivo não esférico	Momentos dipolares magnéticos. Momentos quadrupolares elétricos

15-11 RESUMO

Um breve resumo deste capítulo é feito através da tabela 15-3, onde são apresentados os modelos nucleares que analisamos, assim como suas características mais importantes. Vimos que cada modelo pode explicar satisfatoriamente certas propriedades dos núcleos no estado fundamental (mas que nenhum modelo sozinho pode explicar todas as propriedades). No próximo capítulo veremos que esses modelos podem explicar propriedades relativas à desexcitação nuclear e às reações nucleares; estudaremos também um outro modelo nuclear importante, ausente da tabela 15-3. Trata-se do modelo ótico, uma generalização do modelo de camadas, e que descreve o comportamento de um núcleon não ligado movendo-se em um núcleo.

QUESTÕES

1. Houve uma etapa no desenvolvimento da física atômica na qual os modelos desempenharam um papel comparável àquele agora desempenhado pelos modelos na física nuclear? Os modelos são usados presentemente na física atômica?

2. Nas regiões do universo onde a energia térmica é $kT \sim 10^6$ eV, os processos atômicos são mais aparentes que os processos nucleares? E para as regiões onde $kT \sim 10^{-6}$ eV?

3. Todos os núcleos têm um momento monopolar elétrico (que mede sua carga total). Alguns modelos têm um momento quadrupolar elétrico (que mede o desvio de suas distribuições de carga em relação a uma simetria esférica). Nenhum núcleo tem um momento dipolar elétrico (que mediria a distância entre o centro da sua distribuição de carga e o centro da sua distribuição de massa). Por que não deveríamos esperar um momento dipolar elétrico não nulo para os núcleos?

4. Os núcleos possuem momentos dipolares magnéticos. Por que eles não possuem momentos monopolares magnéticos? Possuem momentos quadrupolares magnéticos?

5. Se um elétron de energia cinética igual a 100 keV atravessasse um átomo típico, poderia ser espalhado segundo um ângulo relativamente grande em uma forte colisão com um elétron atômico. Se sua energia cinética fosse igual a 100 MeV, somente poderia ser espalhado segundo um ângulo relativamente grande se colidisse fortemente com o núcleo. Por quê?

6. Por que a unidade de massa não é definida em função da massa do átomo de hidrogênio? (Sugestão: Use a tabela 15-1 para fazer uma estimativa rápida da massa do $^{92}U^{238}$ considerando a massa do $^1H^1$ igual a $1.000000u$.)

7. Uma vez que as seções atômicas e moleculares também envolvem energias de ligação, por que os químicos do século XIX não observaram defeitos de massa e assim não descobriram a teoria da relatividade?

8. Muitos problemas de mecânica em livros-textos consideram colisões entre partículas com Q nulo. O valor de Q é zero em colisões entre partículas clássicas reais (como bolas de bilhar reais)? Qual o sinal do valor de Q?

9. Por que os núcleos mais estáveis se encontram na região próxima a $A \simeq 60$? Por que todos os núcleos não possuem $A \simeq 60$?

10. A fórmula de massa semi-empírica contém cinco parâmetros e prediz com boa precisão mais de 500 massas. Como a razão predições/parâmetros neste caso se compara com a de outras fórmulas empíricas da física ou da engenharia?

11. Por que o termo de emparelhamento produz uma contribuição negativa à energia liberada

por ocasião da captura de um nêutron pelo $^{92}U^{238}$ e uma contribuição positiva no caso do $^{92}U^{235}$? Quais são as conseqüências práticas dessa situação?

12. Por que os números mágicos atômicos não são os mesmos do que os números mágicos nucleares?

13. Explique por que pode não haver colisões entre dois núcleons típicos em um núcleo no seu estado fundamental. Se um núcleon de alta energia, acelerado em um cíclotron, por exemplo, penetra em um núcleo no seu estado fundamental, pode haver colisão com um núcleon do núcleo?

14. A existência dos números mágicos nucleares repousa principalmente sobre que lei fundamental da física?

15. Existe uma relação entre a dependência em l da separação spin-órbita dos níveis e a regra do intervalo de Landé para a separação spin-órbita dos níveis de energia atômicos?

16. Por que a maioria dos núcleos seguem um acoplamento JJ, enquanto a maioria dos átomos obedecem um acoplamento LS?

17. Utilize o argumento associado à figura 9-4 para explicar por que existe uma tendência para os momentos angulares de spin intrínseco de um par de núcleons idênticos serem essencialmente antiparalelos, minimizando sua separação média. Em seguida, modifique o argumento ilustrado na figura 10-2 para explicar por que a separação média do par é minimizada se seus momentos angulares orbitais são também essencialmente antiparalelos. Esses argumentos explicam por que a interação de emparelhamento tende a fazer com que os momentos angulares totais do par fiquem essencialmente antiparalelos?

18. Se um fator numa autofunção nuclear é formado por um produto de um número par de autofunções de núcleons em uma subcamada particular, por que a paridade desse fator é par, independentemente do fato das paridades das autofunções dos núcleons serem todas pares ou todas ímpares? Como essa propriedade conduz à regra para a predição das paridades das autofunções nucleares correspondentes a A ímpar?

19. Como podem os valores dos momentos dipolares magnéticos da figura 15-19 ser usados para identificar os números quânticos momento angular orbital l de muitos núcleos, em função dos valores medidos dos respectivos números quânticos do momento angular total j?

20. Se as ondas de maré que circulam em torno do caroço nuclear no modelo coletivo fossem formadas inteiramente de prótons, ao invés de serem formadas de prótons e nêutrons, como seriam alterados os momentos dipolares magnéticos preditos pelo modelo?

21. Qual é a distribuição de cargas puntiformes mais simples que tem um momento quadrupolar elétrico não nulo?

22. Por que o modelo de camadas nuclear é chamado de modelo enquanto a comparável teoria de Hartree atômica é chamada de teoria? De uma maneira geral, no que um modelo difere de uma teoria?

PROBLEMAS

1. A análise do espectro ótico de um átomo mostra que existem quatro níveis de energia em um certo multiplete de separação hiperfina. A análise mostra também que o valor do número quântico do momento angular eletrônico total para esse multiplete é $j = 2$. Determine o valor do número quântico do momento angular nuclear (ou seja, o spin nuclear i) para o núcleo desse átomo.

2. O spin nuclear e o caracter de simetria do núcleo de boro com $Z = 5$ e $A = 10$ são: $i = 3$, simétrico. (a) Mostre que a massa, carga, spin nuclear e caracter de simetria concordam com a hipótese de que os núcleos contêm Z prótons e $A - Z$ nêutrons. (b) Quais dessas quatro propriedades não são compatíveis com a hipótese de que os núcleos contêm A e $A - Z$ elétrons?

3. Determine, em MeV, a energia de atração gravitacional entre dois prótons esfericamente simétricos e cujos centros se encontram distantes de 2 F. (b) Considerando essa mesma separação, repita os cálculos para a energia de repulsão coulombiana. (c) Compare os resultados precedentes com a energia de atração nuclear, que é aproximadamente -10 MeV para o sistema em questão.

4. Elétrons cuja energia cinética é de 1000 MeV são espalhados por um alvo contendo núcleos de ^{79}Au. (a) Use os resultados da figura 15-16 para encontrar o raio para o qual a densidade de carga nuclear é igual à metade do seu valor no interior. (b) Utilize então o valor desse raio para predizer aproximadamente qual a separação angular entre dois mínimos adjacentes da figura de difração que é observada no espalhamento.

5. Utilize a equação empírica (15-5), que representa as densidades de carga nucleares observadas, e o parâmetro b indicado em (15-7) para determinar a variação de r que corresponde a uma queda das densidades de carga de 90% para 10% de seus valores internos.

6. Demonstre a expressão (15-16) que relaciona o valor de Q de uma reação nuclear com as quantidades dinâmicas envolvidas na reação. (Sugestão: Escreva as equações de conservação das componentes do momento linear relativas às direções paralelas e perpendicular à direção da partícula incidente. Elimine em seguida destas equações o ângulo formado pela direção do núcleo residual e a direção da partícula incidente.)

7. (a) Use a expressão (15-16) para calcular a energia dos prótons emitidos na direção de incidência das partículas α de 7,70 MeV numa reação de Rutherford (15-11). O valor de Q da reação é $-1{,}18$ MeV. (b) Compare seus resultados com os valores do exemplo 15-4.

8. Como a reação $^1H^2 + {}^1H^3 \rightarrow {}^2He^4 + {}^0n^1$ tem um positivo e alto valor de Q, ela é freqüentemente usada para obter nêutron $^0n^1$ de alta energia a partir de um gerador eletrostático de baixa energia capaz de acelerar um feixe de dêuterons $^1H^2$ sobre um alvo de trítons $^1H^3$. (a) Use as informações indicadas na tabela 15-1 para calcular o valor do Q dessa reação. (b) Para essa mesma reação, use (15-16) para calcular a energia dos nêutrons emitidos na direção do feixe incidente de dêuterons de 0,500 MeV.

9. Use as massas indicadas na tabela 15-1 para verificar que a energia por núcleon do $^6C^{12}$ tem o valor indicado nessa tabela.

10. (a) Use a informação disponível na tabela 15-1 para calcular em MeV a energia liberada na fusão de dois núcleos de $^1H^2$ para formar o núcleo de $^2He^4$. (b) Calcule também, em MeV, a altura da barreira repulsiva coulombiana que precisa ser vencida para que haja uma probabilidade apreciável de que os dois núcleos se aproximem o suficiente para provocar a fusão. Considere os núcleos de $^1H^2$ como esferas uniformemente carregadas de raio 1,5 F e calcule a energia correspondente à repulsão coulombiana no instante em que elas se tocam.

11. (a) A energia coulombiana de uma esfera uniformemente carregada de raio r', ou seja, a energia necessária para reunir sua carga elétrica é

$$V = \frac{3}{5} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r'}$$

Considere $r' = 1{,}1 A^{1/3}$ F, valor consistente com as medidas de espalhamento de elétrons, e mostre que V passa a ter a fórmula do termo coulombiano da fórmula de massa semi-empírica. (b) Calcule, em unidades de massa, o coeficiente de $Z^2/A^{1/3}$ na expressão obtida para Z e compare com o valor empírico do coeficiente a_3 indicado em (15-31).

12. Os núcleos $^5B^{11}$ e $^6C^{11}$ são chamados de núcleos espelhos porque eles têm o mesmo número de núcleons, sendo que o número de prótons de um é igual ao número de nêutrons do outro. Se as forças nucleares não dependem da carga, as energias de ligação totais desses núcleos devem diferir apenas pela energia coulombiana, que é maior para o $^6C^{11}$. A massa atômica do $^5B^{11}$ é 11,009305u e a massa atômica do $^6C^{11}$ é 11,011432u. (a) Calcule a diferença entre suas energias de ligação totais. (b) Supondo que ambos os núcleos sejam esferas uniformemente carregadas e com o mesmo raio r', use a expressão da energia coulombiana fornecida no problema 11 para encontrar o valor de r' correspondente a uma diferença de energia coulombiana igual à diferença de energia de ligação. (c) Compare este raio de distribuição de carga com a dependência radial da densidade de carga mostrada na figura 15-6 para o núcleo de $^6C^{12}$.

13. (a) Calcule os termos da fórmula de massa semi-empírica para o $^{26}Fe^{56}$. (b) Transforme estes valores em seus equivalentes em MeV, divida-os por A, e então compare-os com os valores mostrados na figura 15-12. (c) Use esses termos para predizer a sua massa atômica. (d) Calcule a energia média por núcleon e compare-a com os valores da figura 15-10.

14. Segundo o modelo da partícula α do núcleo, o $^6C^{12}$ é formado por três partículas α, ou seja, por três núcleos de $^2He^4$. Analogamente, o $^8O^{16}$ é formado por quatro partículas α. (a) Use a tabela 15-1 para calcular a diferença entre as energias de ligação total do $^6C^{12}$ e as três partículas α. (b) Calcule a diferença entre as energias de ligação totais de $^8O^{16}$ e as de quatro partículas α. (c) Desenhe diagramas esquemáticos de $^6C^{12}$ e do $^8O^{16}$ segundo o modelo da partícula α e use-os para mostrar que podem existir 3 "ligações" entre as partículas α no $^6C^{12}$ enquanto podem existir 6 ligações entre as partículas α no $^8O^{16}$. A natureza exata dessa ligação não é especificada no modelo mas pensou-se que elas fossem análogas às que ligam as moléculas. (d) Utilize os resultados dos itens (a) e (b) para mostrar que as energias de ligação totais do $^6C^{12}$ e $^8O^{16}$ podem ser obtidas considerando que cada ligação possível contribui com uma energia de ligação ligeiramente superior a 2 MeV. O modelo da partícula α não é profundamente utilizado porque pouca coisa a mais pode ser feita além do que já foi feito neste problema.

15. Use o acróstico explicado na seção 15-8 para construir o diagrama dando a ordem e o espaçamento aproximado dos níveis de energia nos quais os núcleons são colocados de acordo com o modelo de camadas. Após ter terminado, compare com o diagrama da figura 15-8.

16. Use o argumento do princípio de exclusão do exemplo 15-10 para predizer, a partir do diagrama do modelo de camadas da figura 15-18, os spins nucleares do: $^{20}Ca^{40}$, $^{20}Ca^{39}$ e $^{20}Ca^{41}$.

17. (a) Use a existência da interação de emparelhamento para predizer, a partir do diagrama do modelo de camadas da figura 15-18, os spins nucleares e as paridades do $^6C^{11}$, $^{20}Ca^{44}$, $^{28}Ni^{61}$ e $^{32}Ge^{73}$. Justifique brevemente cada predição. (b) Os spins e as paridades observados são: $3/2^-$, 0^+, $3/2^-$ e $9/2^+$. Explique as discrepâncias que você porventura achou.

18. (a) Prediga, a partir do diagrama do modelo de camadas da figura 15-18, os valores possíveis dos spins nucleares e das paridades dos seguintes núcleos com N e Z ímpares: $^5B^{10}$, $^{19}K^{40}$ e $^{23}V^{50}$. (b) Os spins e paridades observados são: 3^+, 4^- e 6^+. Parece haver uma tendência preferencial nesses núcleos para um acoplamento entre os momentos angulares do nêutron e do próton ímpares?

19. O spin nuclear medido do $^{23}V^{51}$ é 7/2. Como ele é um núcleo par (N)-ímpar (Z), o spin nuclear é dado pelo próton não emparelhado que tem um número quântico nuclear total $j = 7/2$. Como existem duas relações possíveis entre j e o número quântico do momento angular orbital l para esse próton, a saber: $j = l - 1/2$ e $j = l + 1/2$, o valor de l pode tanto ser 3 como 4. (a) Use o valor medido do momento dipolar magnético e sua relação com as linhas de Schmidt, mostradas na figura 15-19, para predizer o valor mais provável de l. (b) Use o diagrama do modelo de camadas da figura 15-18 para predizer o valor de l e compare esse resultado com o obtido no item (a).

20. (a) Use o momento quadrupolar elétrico medido do $^{73}Ta^{181}$, apresentado na figura 15-20, para estimar a razão entre os semi-eixos maior e menor de sua distribuição de carga elipsoidal. (b) Use o raio a da distribuição de carga determinado por espalhamento de elétrons, fornecido em (15-6), para estimar a média desses dois semi-eixos. (c) A partir dos resultados de (a) e (b) calcule aproximadamente o comprimento desses semi-eixos. (d) Faça um esboço, em escala, da distribuição de carga.

16

Decaimento Nuclear e Reações Nucleares

16

Decaimento Nuclear e Reações Nucleares

16-1 INTRODUÇÃO

No capítulo anterior, usamos as propriedades dos estados fundamentais dos núcleos estáveis para introduzir os modelos nucleares mais importantes. Neste capítulo, usaremos esses modelos para analisar o decaimento dos núcleos instáveis, assim como para estudar reações nucleares envolvendo núcleos estáveis e instáveis. Assim, nossas considerações abrangerão tanto os estados excitados dos núcleos como seus estados fundamentais.

Existem três categorias de decaimento nuclear. Um deles é o decaimento α – a emissão espontânea de uma partícula α por um núcleo de número atômico elevado. Veremos que esse processo, assim como o processo da fissão espontânea, é responsável pela existência de um limite superior dos números atômicos dos elementos químicos que ocorrem na natureza. Um outro tipo de decaimento nuclear é o decaimento β – a emissão ou absorção espontânea de um elétron ou pósitron por um núcleo. Este modo de desexcitação do núcleo é particularmente interessante porque ele nos informa sobre a interação decaimento β, que é uma das quatro interações (ou forças) fundamentais da natureza. Finalmente, um terceiro tipo de decaimento nuclear é o decaimento γ – a emissão espontânea de fótons de alta energia pelo núcleo por ocasião de uma transição entre um estado excitado para um estado de energia inferior. Descobriremos que o decaimento γ fornece informações detalhadas sobre os estados excitados dos núcleos; as quais podem ser usadas no aperfeiçoamento dos modelos nucleares. Veremos também que o decaimento γ é usado no efeito Mössbauer na obtenção de medidas de energia extremamente precisas em diferentes domínios da física.

As reações nucleares nos fornecem informações adicionais sobre os estados excitados dos núcleos, pois o núcleo residual em uma reação é tipicamente formado em um de seus estados excitados. Entre as reações nucleares que consideraremos estão aquelas que ocorrem nos reatores de fissão nuclear e que são usadas atualmente como fontes de energia relativamente baratas. Consideraremos também as reações que talvez um dia serão usadas por nós para produzir energia através da fusão nuclear; tais reações, que ocorrem desde há muito tempo nas estrelas, têm produzido não só energia, mas também os elementos químicos constituintes do universo.

16-2 O DECAIMENTO ALFA

Os decaimentos nucleares ocorrem sempre que um núcleo, contendo um certo número de núcleons, se encontra em um estado cuja energia não é a mais baixa para um sistema com esse número de núcleons. Quase sempre, o núcleo é levado a um estado instável como uma conseqüência de uma reação nuclear. Em alguns casos, uma reação nuclear produzida nos aceleradores de partículas é responsável pelo aparecimento de núcleos instáveis, enquanto que, em outros casos, está ligada a fenômenos naturais que ocorreram há bilhões de anos, quando nosso universo estava sendo formado. Os núcleos instáveis que se originaram desses fenômenos naturais são freqüentemente denominados de *radioativos*; o processo que ocorre no decaimento desses núcleos é comumente chamado de *decaimento radioativo* ou *radioatividade*. Uma das razões pelas quais o decaimento radioativo é interessante é que ele fornece informações sobre a origem do universo.

Um processo que é particularmente importante no decaimento radioativo é o *decaimento* α, o qual ocorre comumente em núcleos cujo número atômico é maior que $Z = 82$. Neste processo, um *núcleo pai* instável decai nos *núcleos filhos* através da emissão de uma *partícula* α, ou seja, o núcleo $^2He^4$. Tal fenômeno ocorre espontaneamente, porque ele é favorecido por questões de energia, uma vez que a massa do núcleo pai é maior que a soma das massas do núcleo filho mais a da partícula α. A redução da massa nuclear no decaimento é basicamente devida à redução da energia coulombiana do núcleo quando sua carga Ze é diminuída de uma carga $2e$ por ocasião da emissão da partícula α. A energia equivalente à diferença de massa surgida no decaimento aparece sob a forma de energia cinética, quase toda ela pertencente à partícula α. Desprezando os equivalentes em massa das energias de ligação dos elétrons atômicos, a *energia E de decaimento* α pode ser escrita em termos das massas atômicas do núcleo pai, $M_{Z,A}$, do núcleo filho, $M_{Z-2,A-4}$, e da partícula α, $M_{2,4}$, como

$$E = [M_{Z,A} - (M_{Z-2,A-4} + M_{2,4})]c^2 \qquad (16\text{-}1)$$

A figura 16-1 apresenta as energias E do decaimento dos núcleos pais situados na região de Z ou de A, onde a emissão α é espontânea. Os dados são determinados a partir de medidas diretas da energia cinética das partículas α, feitas por meio de encurvamento das trajetórias destas em um campo magnético, e/ou pelo uso de (16-1) e de massas conhecidas. A linha tracejada representa o comportamento geral dos núcleos pais de se tornarem cada vez mais instáveis com respeito ao decaimento α à medida que A se afasta do valor $A \simeq 60$, para o qual a energia de ligação média por núcleon $\Delta E/A$ é máxima. Essa linha também representa as predições do modelo da gota líquida. Superposto nesse comportamento geral encontra-se um pico, cuja altura é de aproximadamente 4 MeV – correspondente ao núcleo do $^{84}Po^{212}$. Este fato é explicado, pelo modelo de camadas, como sendo devido à estabilidade particular do núcleo filho associado, o $^{82}Pb^{208}$. Uma vez que este possui os números mágicos $Z = 82$ e $N = 126$, ele é aproximadamente 4 MeV mais fortemente ligado do que um núcleo típico nessa região de A. (Na figura 15-13, pode-se ver que cerca de 2 MeV de energia de ligação extra são encontradas em cada número mágico.) Observe que os valores das energias do decaimento α vão desde 4,1 MeV para o $^{90}Th^{232}$ até 8,9 MeV para o $^{84}Po^{212}$

As partículas emitidas no decaimento α de núcleos radioativos, possuindo uma energia moderada, foram habilmente aproveitadas por Rutherford e outros nas experiências de espalhamento que levaram à descoberta dos núcleos (veja o Capítulo 4). O emprego similar de partículas α, provenientes de fontes radioativas

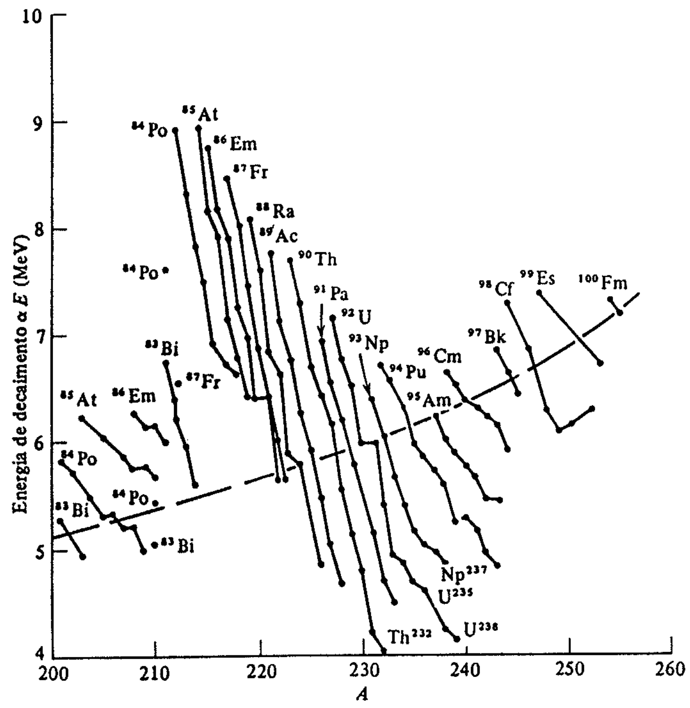


FIGURA 16-1. Energias de decaimento α dos núcleos situados na região de emissão α. A curva tracejada representa o comportamento geral predito pela fórmula de massa semi-empírica.

na investigação da estrutura nuclear, continuou a ser feito até a invenção dos cíclotrons por Lawrence no final da década de 30. Os cíclotrons, assim como outros tipos de aceleradores de partículas, produzem partículas de alta energia que podem ser usadas em medidas bem mais precisas devido ao seu comprimento de onda de de Broglie mais curto. Os aceleradores também produzem feixes de partículas mais intensos em relação aos obtidos a partir de fontes radioativas, o que facilita a execução das experiências.

EXEMPLO 16-1

Uma partícula α é emitida pelo núcleo pai $^{84}Po^{212}$. Avalie o potencial coulombiano sentido por ela na superfície nuclear e, em seguida, desenhe aproximadamente a soma dos potenciais coulombiano e nuclear experimentados pela partícula α em diferentes posições.

Se supusermos que o núcleo filho e a partícula α são esferas uniformemente carregadas, a energia potencial de repulsão coulombiana na posição em que elas apenas se tocam será

$$V_0 = + \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r'}$$

onde $+2e$ é a carga da partícula α, $+Ze$ é a carga do núcleo filho e r' é a soma dos raios das distribuições uniformes de carga desses dois núcleos. Podemos estimar esses raios através dos raios a das distribuições de carga reais medidos por espalhamentos de elétrons e listados em (15-6)

$$a = 1{,}07 A^{1/3}\ \text{F}$$

Temos então que a soma dos raios é

$$r' = (4^{1/3} + 208^{1/3})1{,}07\,\text{F}$$
$$= 8{,}0\,\text{F}$$

Assim,

$$V_0 = \frac{2 \times 82 \times (1{,}6 \times 10^{-19}\ \text{C})^2}{1{,}1 \times 10^{-10}\ \text{C}^2/\text{N-m}^2 \times 8{,}0 \times 10^{-15}\ \text{m}} = 4{,}8 \times 10^{-12}\ \text{J}$$
$$= 30\ \text{MeV}$$

A figura 16-2 indica o potencial total (coulombiano mais nuclear) que age sobre a partícula α. À medida que se aproxima do núcleo, ela experimenta um potencial coulombiano repulsivo que aumenta na razão inversa da distância entre os centros da partícula α e do núcleo, atingindo o valor V_0 quando essa distância se torna igual a r'. No interior do núcleo, ela é submetida ao aparecimento rápido de um potencial nuclear forte e atrativo que se torna logo dominante. (Naturalmente, o aparecimento desse potencial não é tão rápido como está ilustrado na figura.) Observe que V_0, a altura da barreira coulombiana, é muito maior que o valor da energia de decaimento α do ${}^{84}Po^{212}$, $E = 8{,}9$ MeV, que é a energia da partícula α emitida. ▲

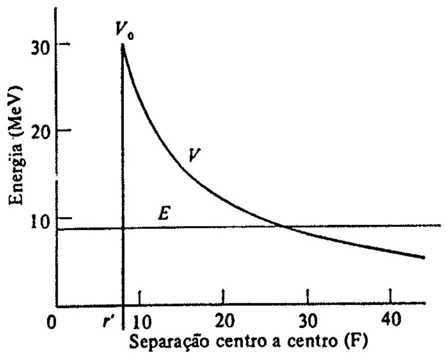


FIGURA 16-2. Uma representação aproximada do potencial V, soma das contribuições coulombiana e nuclear, que atua sobre uma partícula α emitida por um núcleo de ${}^{84}Po^{212}$. A energia total E dessa partícula α também é representada.

Como as diferentes energias de decaimento apresentadas na figura 16-1 são bastante inferiores às alturas das barreiras coulombianas — que são da ordem de 30 MeV para os decaimentos α —, a partícula α tem a tendência a permanecer presa no interior da barreira em todos esses casos. Ela somente pode escapar graças ao processo quântico denominado *penetração de barreira* ou *efeito túnel*. Como o tratamento desse processo já foi abordado em detalhes, anteriormente, apenas recordaremos aqui os resultados. Entretanto aconselha-se ao estudante que reveja a seção 6-6, em partircular a figura 6-20 que apresenta a probabilidade por segundo de emissão α por um núcleo, chamada *taxa de decaimento R*, *versus* a energia de decaimento E. Observe nessa figura que, à medida que a energia de decaimento diminui, a taxa de decaimento decresce *extremamente* rápido, conseqüência do aumento de espessura da barreira coulombiana a ser atravessada pela partícula α.

Consideremos agora um sistema contendo muitos núcleos da mesma espécie em um dado instante. Estes núcleos se desexcitam por decaimento α (ou então por decaimento β ou γ), com a taxa de decaimento R. Vamos calcular o número de núcleos que ainda não se desexcitaram em

um instante posterior. Se existem N núcleos que não decaíram em um dado instante t, então o número que decairá no próximo intervalo de tempo dt pode ser escrito dN. Uma vez que R é a probabilidade de que um núcleo particular se desexcite em um segundo, $R\,dt$ é a probabilidade de que ele decaia durante o intervalo de tempo dt e $N\,R\,dt$ é a probabilidade de que qualquer um dos núcleos do sistema decaia nesse intervalo de tempo. Assim, o número médio de núcleos que se desexcitam é

$$dN = -N\,R\,dt \tag{16-2}$$

onde o sinal menos mostra que dN é intrinsecamente negativo pois N decresce com o tempo. Reagrupando os termos e integrando, obtemos

$$\frac{dN}{N} = -R\,dt$$

$$\int_{N(0)}^{N(t)} \frac{dN}{N} = -R\int_0^t dt = -Rt$$

$$\ln N(t) - \ln N(0) = \ln \frac{N(t)}{N(0)} = -Rt$$

logo,

$$\frac{N(t)}{N(0)} = e^{-Rt}$$

ou seja,

$$N(t) = N(0)\,e^{-Rt} \tag{16-3}$$

Nesta expressão, $N(0)$ é o número de núcleos que não haviam decaído no instante inicial e $N(t)$ é o número de núcleos que ainda não haviam decaído no instante subseqüente t. Uma vez que os cálculos envolvem probabilidades, os resultados acima somente são corretos em média; na prática, os casos típicos correspondem a um grande número de núcleos e as flutuações em relação aos valores médios são muito pequenas. A figura 16-3 ilustra a expressão (16-3), que é chamada *lei do decaimento exponencial.*

Encontra-se também indicada na figura 16-3 a *vida-média T* característica do decaimento. Esta quantidade é definida como sendo o tempo médio que o núcleo sobrevive antes de decair. É claro que, de acordo com suas definições, T é inversamente proporcional à taxa de decaimento R. Na realidade, com a simples integração da lei de decaimento, pode-se mostrar facilmente que

$$T = \frac{1}{R} \tag{16-4}$$

Aplicando-se esta relação em (16-3), concluímos que, em um intervalo de tempo igual à

vida-média, o número de núcleos que ainda não decaíram diminui de um fator igual a e, como indicado na figura. Encontra-se também indicada a meia-vida $T_{1/2}$, que é o intervalo de tempo necessário para que o número de núcleos que ainda não decaíram diminua de um fator igual a 2. A relação entre esses dois intervalos de tempo é obtida diretamente a partir da lei de decaimento

$$T_{1/2} = (\ln 2)T = 0{,}693\,T \qquad (16\text{-}5)$$

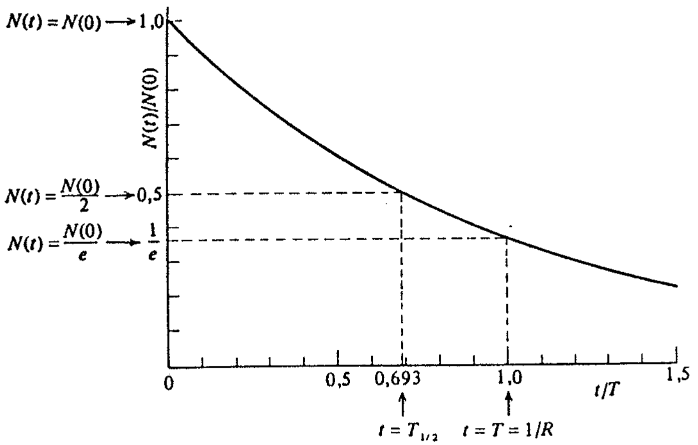


FIGURA 16-3. A lei de decaimento exponencial $N(t)$ referente ao número de núcleos que sobrevivem após um intervalo de tempo t. Também são mostradas a vida-média T e a meia-vida $T_{1/2}$. Observe que $N(t)$ é expresso em unidades do número original de núcleos $N(0)$, enquanto o tempo é expresso em unidades da vida-média T.

Em um sistema típico, existem vários núcleos radioativos correlacionados decaindo sucessivamente uns nos outros através do decaimento α (e/ou outros processos de decaimento). Por exemplo, o $^{92}U^{234}$ decai por emissão α no $^{90}Th^{230}$, que, por sua vez, emite uma outra partícula α, decaindo no $^{88}Ra^{226}$, etc. Assim, um sistema inicialmente formado apenas por $^{92}U^{234}$ conterá eventualmente uma mistura de todos esses núcleos. As equações diferenciais que gover-

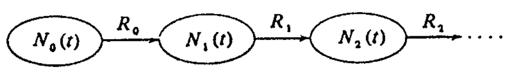


FIGURA 16-4. Uma representação esquemática de uma família de decaimentos sucessivos.

nam o comportamento geral de tais famílias podem ser facilmente escritas e, em certos casos, podem ser resolvidas sem muitas dificuldades. No caso mais importante, as características básicas da solução podem ser discernidas através do seguinte argumento qualitativo. Considere

uma família radioativa na qual o núcleo pai possui uma taxa de decaimento bem menor (ou uma vida-média bem maior) do que os demais. Esta situação é indicada esquematicamente na figura 16-4. Em uma escala de tempo comparável à vida-média do núcleo pai, a população destes decai exponencialmente. Entretanto, em uma escala de tempo muito menor, comparável à vida-média dos núcleos filhos, a população dos núcleos pais permanece essencialmente constante e, assim, o número destes núcleos que decaem por segundo parece constante. Como os primeiros núcleos filhos decaem rapidamente logo após sua formação, sua população é governada pela alimentação proveniente do decaimento dos núcleos pais. Dessa forma, a população dos primeiros núcleos filhos permanece constante, o mesmo acontecendo com os segundos núcleos filhos, uma vez que estes são formados a uma taxa constante a partir de uma população constante dos primeiros. Na realidade, as populações de todos os núcleos filhos permanecerão constantes enquanto considerarmos intervalos de tempo pequenos em comparação com a vida do núcleo pai, durante os quais a população desses núcleos não se altera substancialmente. (Se considerarmos intervalos de tempo maiores, a população dos núcleos pais e as de todos os núcleos filhos radioativos decrescem exponencialmente com a mesma taxa de decaimento.) Assim, em uma escala de tempo pequena, temos uma condição de *equilíbrio* que exige que a seguinte relação seja satisfeita:

$$N_0R_0 = N_1R_1 = N_2R_2 = \cdots \qquad (16\text{-}6)$$

Por exemplo, o primeiro membro da primeira igualdade é o número de núcleos pais que decaem por segundo para formar os primeiros núcleos filhos, enquanto que o segundo membro representa o número dos primeiros núcleos filhos que decaem por segundo. Se a taxa de formação dos primeiros núcleos filhos não for igual à sua taxa de decaimento, sua população não permanecerá constante. A relação (16-6) descreve o caso mais importante de uma família radioativa. Ela é algumas vezes usada para determinar os valores de R ou T, a partir de medidas de N e de um R conhecido.

Podemos agora compreender como núcleos emissores α com vidas-médias muito curtas podem ser encontrados na natureza. Por exemplo, o $^{84}Po^{212}$, com $T \sim 10^{-6}$ s, pode ser extraído de minérios que ocorrem naturalmente e que possivelmente foram formados há bilhões de anos. A razão é simplesmente que os emissores α de vida-média curta estão em equilíbrio em famílias com núcleos pais de vida-média longa e que são chamadas *séries radioativas*. Existem três dessas séries que ocorrem naturalmente: a *série* $4n$ cujo núcleo pai é o $^{90}Th^{233}$ com $T = 2{,}01 \times 10^{10}$ anos, a *série* $4n + 2$ cujo núcleo pai é o $^{92}U^{238}$ com $T = 6{,}52 \times 10^9$ anos e a *série* $4n + 3$ cujo núcleo pai é o $^{92}U^{235}$ com $T = 1{,}02 \times 10^9$ anos. Os nomes das séries caracterizam os valores de A de seus membros. Por exemplo, o núcleo pai da série $4n + 3$ tem como A quatro vezes um número inteiro mais três, onde esse inteiro é 58. Como em cada decaimento α, o valor de A é reduzido de quatro unidades (e os outros processos de decaimento não alteram o valor de A), todos os núcleos filhos dessa série terão também A igual a quatro vezes um inteiro menor mais três.

Existe naturalmente a possibilidade para uma série $4n + 1$. Na realidade, tal série existe e o núcleo pai é o $^{93}Np^{237}$ cuja vida-média é $T = 3{,}25 \times 10^6$ anos. Esta série pode ser produzida artificialmente através da formação do núcleo pai por uma reação nuclear; entretanto, ela não é encontrada na natureza, pois a vida-média de seu núcleo pai é muito curta em comparação com a idade da Terra, estimada em $\sim 10^{10}$ anos por considerações geológicas e cosmológicas (veja exemplo 16-2). Dessa forma, quaisquer núcleos pais inicialmente presentes já serão decaídos.

Em relação com esse fato, observe na figura 16-1 que as energias de decaimento dos núcleos pais das três séries que ocorrem naturalmente são em particular baixas. Se essas energias

fossem 1 MeV maiores, as respectivas taxas de decaimento seriam tão maiores e as vidas-médias tão menores que $\sim 10^{10}$ anos, a idade da Terra, que os elementos que ocorrem naturalmente não possuiriam Z superior a 82 aos invés de superior a 92. A mesma figura indica por que os elementos que ocorrem naturalmente, conhecidos presentemente, não possuem Z superior a 92. Tal fato acontece porque as energias de decaimento α dos núcleos com $Z > 92$ são suficientemente altas para permitir que as vidas-médias sejam curtas demais relativamente à idade da Terra. Finalmente, uma extrapolação da figura 16-1 para $Z < 82$ mostra que os elementos correspondentes são *aparentemente* estáveis em relação ao decaimento α porque suas energias são tão pequenas que as vidas-médias são incomensuravelmente longas.

Os estudantes freqüentemente se surpreendem por que os núcleos de Z elevados emitem espontaneamente partículas α, $^2He^4$, mas não emitem espontaneamente qualquer uma das partículas $^2He^3$, $^1H^2$, ou $^1H^1$, embora a emissão delas reduza a energia coulombiana do núcleo. A razão é simplesmente que, para partículas outras que o $^2He^4$, a energia de ligação por núcleon $\Delta E/A$ é muito menor que a para um núcleo típico. Assim, a emissão dessas partículas não é favorável energeticamente. A emissão de um núcleo de $^2C^6$ por um outro de Z elevado pode ser favorável energeticamente, porque corresponde a um alto $\Delta E/A$ e também porque reduz, consideravelmente, a energia coulombiana do núcleo. Da mesma forma, a emissão de um núcleo de um Z superior a 6 pode ser ainda mais provável devido à redução crescente da energia coulombiana. Tal processo é denominado *fissão espontânea*. Para os núcleos que ocorrem naturalmente e possuindo os mais altos valores de Z, isto é, para valores de Z inferiores e próximos de 92, a taxa de decaimento por fissão espontânea é muito menor do que a taxa de decaimento por emissão α devido à probabilidade muito pequena para que uma partícula de massa relativamente grande possa atravessar uma barreira coulombiana mais alta. À medida que Z se torna superior a 100, a taxa de decaimento passa a ser comparável (ou eventualmente maior) à taxa de decaimento por emissão α. A razão disso é que, com o aumento de Z, a energia de decaimento por fissão espontânea cresce mais rapidamente do que a energia de decaimento por emissão de partículas α, facilitando a penetração na barreira coulombiana correspondente à fissão espontânea.

Existe uma recente, e ainda não verificada, predição de que o núcleo do elemento com $Z = 110$ e $A = 294$ possa ter uma vida-média bastante longa, da ordem de 10^8 anos. Supondo correta essa predição, seria possível que uma pequena quantidade desse elemento ainda estivesse presente na Terra caso grandes quantidades houvessem sido formadas cerca de 10^{10} anos atrás. Tais estimativas são decorrentes de um resultado teórico, segundo o qual o número mágico para prótons após $Z = 82$ seria $Z = 114$ e não $Z = 126$ como indica a figura 15-18 do modelo de camadas. A predição apresentada nessa figura de que $N = 126$ é um número mágico para nêutrons é abundantemente verificada experimentalmente; acredita-se também que $N = 184$ é outro número mágico para nêutrons. Entretanto não existem evidências experimentais no que diz respeito aos valores de Z muito acima de 100 uma vez que os núcleos correspondentes ainda não foram descobertos e, dessa forma, ainda não se sabe se $Z = 126$ é um número mágico. As diferenças entre as recentes predições do modelo de camadas, com relação aos números mágicos elevados para prótons e para nêutrons, vem do fato dos prótons terem, além do potencial nuclear, um potencial repulsivo coulombiano que se torna importante para valores elevados de Z. Ele tende a levantar todos os níveis de prótons, especialmente aqueles que correspondem a pequenos valores de l, para os quais as densidades de probabilidades são bastante importantes nas proximidades do centro do núcleo, onde o potencial coulombiano é mais forte. Como resultado, os níveis $2f$ e $3p$ são levantados em relação ao nível $1i$, posicionando o nível $1i_{13/2}$, logo acima do nível $2f_{7/2}$ e criando um número mágico para prótons em $Z = 100 + 14 = 114$. Assim, o núcleo com $Z = 114$ e $N = 184$ seria duplamente mágico. Este núcleo também se encontra próximo, embora não sobre a curva de estabilidade máxima obtida a partir de uma extrapolação da fórmula de massa semi-empírica do modelo da gota líquida. Em outras palavras, espera-se que o núcleo $Z = 114$ e $N = 184$, ou $Z = 114$ e $A = 298$, seja duplamente mágico e que tenha também quase o valor mais estável de Z para aquele valor de A. Cálculos com o modelo coletivo indicam que o melhor compromisso entre as condições de estabilidade exigidas pelos modelos de camadas e da gota líquida é obtido através da remoção de quatro prótons, a fim de reduzir-se a energia coulombiana, a qual é extremamente importante para núcleos de Z tão elevados. Estes cálculos prevêem então uma estabilidade máxima em $Z = 110$ e $A = 294$. Eles também predizem uma vida-média da ordem de 10^8 anos relativa ao decaimento por emissão α ou por fissão espontânea em dois núcleos menores. O processo de fissão é, na realidade, o decaimento mais provável, porque ele é o mais eficaz na redução da energia coulombiana. O elemento $Z = 110$ e $A = 294$ é mencionado como sendo "uma ilha de estabilidade em um mar de fissão espontânea".

EXEMPLO 16-2

Na mistura de isótopos que se encontra atualmente na Terra, o $^{92}U^{238}$ tem uma abundância de 99,3% e o $^{92}U^{235}$ tem uma abundância de 0,7% . Observou-se que os meias-vidas desses isótopos radioativos são, respectivamente, $6{,}52 \times 10^9$ anos e $1{,}02 \times 10^9$ anos. Supondo que eles eram igualmente abundantes quando o urânio foi formado inicialmente na Terra, estime quanto tempo decorreu desde essa época. (Isto é, supõe-se que os efeitos de emparelhamento nas razões de formação iniciais sejam pequenos em comparação com os efeitos de vida-média nas razões de abundância atuais.)

Se o número de núcleos $^{92}U^{238}$ inicialmente formados for N, o número existente atualmente será

$$N_{238} = Ne^{-Rt} = Ne^{-t/T} = Ne^{-t/6,52}$$

onde t é o tempo decorrido em unidades de 10^9 anos. Desde que o número de núcleos $^{92}U^{235}$ inicialmente for, por hipótese, também N, o número existente atualmente será

$$N_{235} = Ne^{-t/1,02}$$

A abundância atual do $^{92}U^{235}$ é

$$7 \times 10^{-3} = \frac{N_{235}}{N_{235} + N_{238}} \simeq \frac{N_{235}}{N_{238}} = \frac{Ne^{-t/1,02}}{Ne^{-t/6,52}}$$

$$= e^{-(t/1,02 - t/6,52)} = e^{-0,827t}$$

e então

$$e^{0,827t} \simeq \frac{1}{7 \times 10^{-3}} = 143$$

$$0{,}827\,t \simeq \ln(143) = 4{,}96$$

$$t \simeq \frac{4{,}96}{0{,}827} = 6{,}0$$

o que nos mostra que o tempo decorrido é

$$t \simeq 6{,}0 \times 10^9 \text{ anos}$$

A estimativa obtida através desse argumento simples está em acordo razoável com as estimativas da idade da Terra, ou do sistema solar, obtidas através de argumentos geológicos e cosmológicos elaborados. ▲

16-3 O DECAIMENTO BETA

Uma descrição mais completa do processo que ocorre em uma série radioativa $4n$ é apre-

sentada na figura 16-5. Além do decaimento α, há também o decaimento β. Para as séries radioativas, o decaimento β relaciona um núcleo Z, A que, após emitir um elétron carregado negativamente, transforma-se no núcleo $Z + 1$, A. Existem também dois outros tipos de decaimento β que discutiremos brevemente.

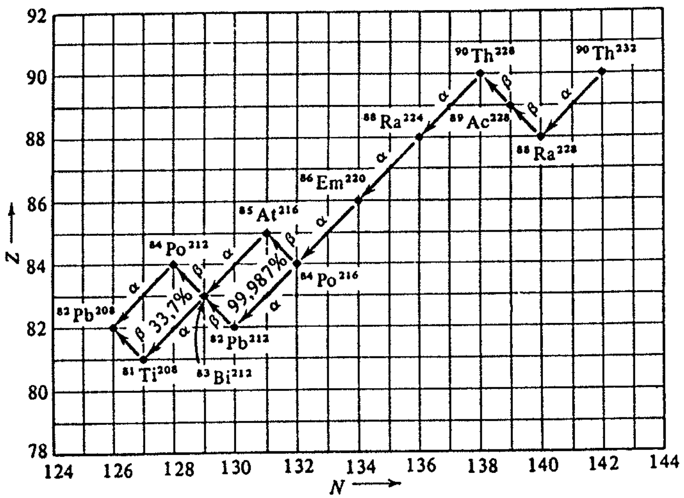


FIGURA 16-5. Os processos de decaimento que ocorrem na série $4n$.

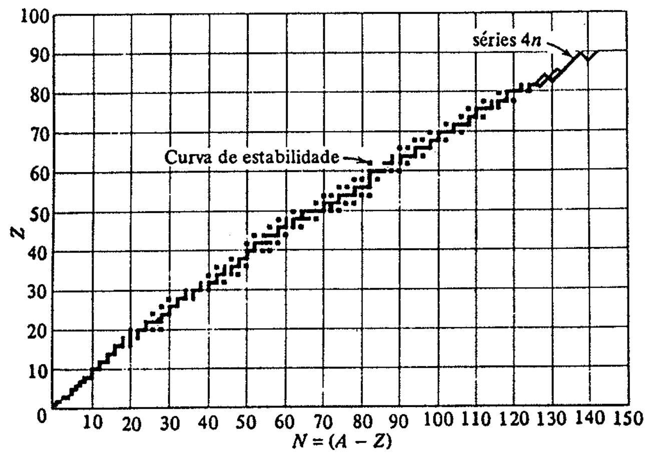


FIGURA 16-6. Ilustrando por que o decaimento β ocorre na série $4n$ e nas outras séries.

É instrutivo superpor a figura 16-5 sobre a figura 15-11, onde se vê o desenho dos valores

de Z e de N dos núcleos estáveis. O resultado, mostrado na figura 16-6, deixa claro que as séries radioativas usam o decaimento β para igualar tanto quanto for possível a inclinação média do caminho traçado pelos diversos decaimentos com a inclinação média da "curva de estabilidade". Expresso de outra forma, a energia de decaimento α de um núcleo é, relativamente, pequena se o núcleo no qual ele deve se transformar se encontra muito distante da curva de estabilidade. E é justamente nessas circunstâncias que a energia de decaimento β é relativamente elevada. Como as taxas de decaimento para os dois processos aumentam rapidamente à medida que a energia de decaimento aumenta, o núcleo em questão escolherá o decaimento β porque esse processo tem uma energia de decaimento maior e, conseqüentemente, uma taxa de decaimento bastante maior. Em alguns casos, as taxas de decaimento para ambos os processos são comparáveis, provocando uma *ramificação* ou *bifurcação* da série (veja $^{84}Po^{216}$ e $^{83}Bi^{212}$ na série $4n$).

Na primeira parte desta seção, estudaremos a dinâmica do decaimento β. Estudaremos então a dependência da taxa de decaimento com a energia de decaimento. Veremos pois que a taxa de decaimento também depende fortemente dos spins e das paridades dos estados nucleares envolvidos no processo. Essa dependência em relação aos spins e paridades torna o processo do decaimento β uma ferramenta útil na investigação dos núcleos.

Para discutir a energética do decaimento β, faremos um gráfico das massas atômicas $M_{Z,A}$, na região da curva de estabilidade, em função de Z para um A fixo. A figura 16-7 mostra alguns resultados típicos para A ímpar, enquanto que a figura 16-8 mostra resultados típicos para A par. Exceto nas proximidades dos números mágicos, todos os resultados são descritos corretamente pela fórmula de massa semi-empírica. Para A ímpar, os valores de $M_{Z,A}$ se localizam sobre uma parábola. Para A par, existem duas parábolas correspondendo aos dois possíveis sinais do termo de emparelhamento (15-28); a curva superior refere-se a Z ímpar, N ímpar; e a inferior a Z par, N par. Estas curvas representam realmente perfis da curva de estabilidade, indicando inclusive sua estrutura. Elas mostram como as massas aumentam quando os valores de Z se afastam de seus valores mais estáveis para um dado valor de A. Observe que, para um

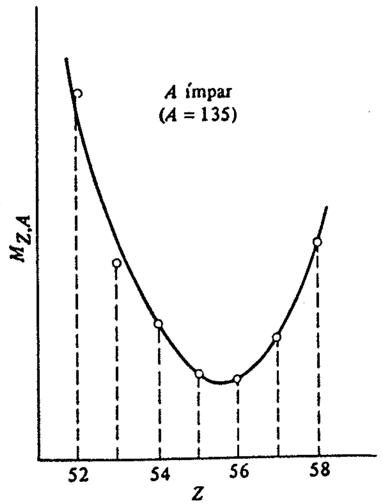


FIGURA 16-7. As massas de átomos que possuem o mesmo valor de A ímpar. O valor $A = 135$ foi tomado como exemplo.

valor ímpar de A, existe geralmente apenas um valor de Z correspondente à situação mais estável. (Raramente existem dois valores situados próximo ao mínimo da parábola, o que corresponderia a massas praticamente iguais.) Para um dado valor de A par, existem geralmente dois valores estáveis de Z (mas ocasionalmente pode haver três).

Os núcleos cujos valores de Z não correspondem aos mais estáveis, levando em consideração seus valores de A, podem mudar Z a fim de buscarem a estabilidade através de três processos diferentes de decaimento β. Um deles é o processo de *emissão de elétron* e que ocorre nas séries radioativas. Nesse processo, um elétron carregado negativamente é emitido pelo núcleo, aumentando Z de uma unidade e diminuindo N também de uma, o que mantém A inalterado. Os outros processos são a *captura eletrônica* e a *emissão de pósitron*. No primeiro caso, o núcleo captura um elétron atômico carregado negativamente; e, no segundo caso, ele emite um pósitron carregado positivamente. Em ambos os casos, Z decresce de um, N aumenta de um e A permanece constante.

A emissão de elétrons ocorre se a massa $m_{Z,A}$ do núcleo inicial é superior à soma da massa $m_{Z+1,A}$ do núcleo final com a massa de repouso m de um elétron. O excesso de massa multiplicado por c^2 é igual à energia E que se torna disponível no decaimento. Ou seja, essa energia é dada por

$$E = [m_{Z,A} - (m_{Z+1,A} + m)]c^2 \qquad (16\text{-}7a)$$

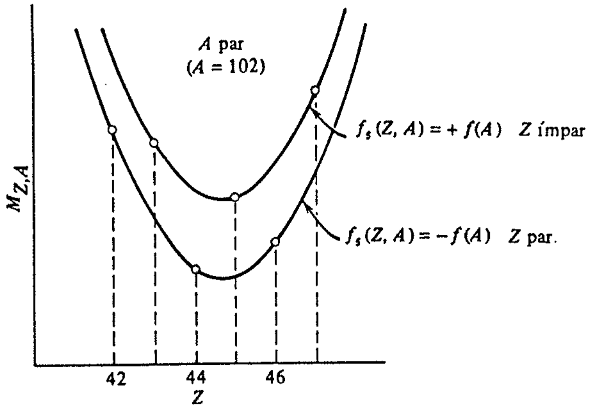


FIGURA 16-8. As massas de átomos que possuem o mesmo valor de A par. O valor $A = 102$ foi escolhido como exemplo.

Esta energia precisa ser positiva para que o decaimento possa ocorrer. A relação acima pode ser reescrita em termos de massas atômicas através da adição e da subtração de Z massas de repouso de elétrons:

$$E = [m_{Z,A} + Zm - (m_{Z+1,A} + Zm + m)]c^2$$

Desprezando as energias de ligação dos elétrons atômicos, encontramos o simples resultado de

que a *energia de decaimento em uma emissão de elétrons* é

$$E = [M_{Z,A} - M_{Z+1,A}]c^2 \qquad (16\text{-}7b)$$

Vemos então que a emissão de elétron ocorre quando a massa inicial atômica é superior à massa atômica final, uma vez que a massa do elétron adicionado ao átomo é compensada pela massa do elétron emitido pelo núcleo.

A captura eletrônica ocorre quando a soma da massa $m_{Z,A}$ do núcleo inicial com massa de repouso de um elétron, m, excede a massa $m_{Z-1,A}$ do núcleo final. A energia liberada no decaimento é

$$E = [(m_{Z,A} + m) - m_{Z-1,A}]c^2 = [m_{Z,A} - (m_{Z-1,A} - m)]c^2 \qquad (16\text{-}8a)$$

ou

$$E = [m_{Z,A} + Zm - (m_{Z-1,A} + Zm - m)]c^2$$

Em função de massas atômicas, a energia de decaimento em uma captura eletrônica é

$$E = [M_{Z,A} - M_{Z-1,A}]c^2 \qquad (16\text{-}8b)$$

A captura eletrônica somente ocorre se essa energia for positiva. Mais uma vez, esse resultado simples é obtido porque a massa do elétron tomado ao átomo é compensada pela massa do elétron capturado pelo núcleo.

A emissão de um pósitron exige que a massa $m_{Z,A}$ do núcleo inicial seja superior à massa $m_{Z-1,A}$ do modelo final mais a massa de repouso de um pósitron, que é também igual a m. A energia liberada no processo é

$$E = [m_{Z,A} - (m_{Z-1,A} + m)]c^2 \qquad (16\text{-}9a)$$

ou

$$E = [m_{Z,A} + Zm - (m_{Z-1,A} + Zm - m) - 2m]c^2$$

Em função de massas atômicas, a *energia de decaimento em uma emissão de pósitron* se escreve

$$E = [M_{Z,A} - M_{Z-1,A} - 2m]c^2 \qquad (16\text{-}9b)$$

Numa emissão de pósitron, o átomo precisa emitir um elétron pois seu núcleo emitindo um pósitron fica com uma carga positiva a menos. Dessa forma, não acontece nesse caso a compensação das massas de elétrons encontrada em outros processos de decaimento β. Disso resulta que, para que a energia de decaimento numa emissão de pósitron seja positiva – condição necessária para que o processo ocorra –, a massa atômica inicial tem que ser superior à massa atômica final de, pelo menos, duas massas de repouso de um elétron, ou seja, deve excedê-la de $2m = 0{,}00110u$.

Concluímos assim que se $M_{Z,A} > M_{Z+1,A}$, então a emissão de um elétron pode ocorrer. Se $M_{Z,A} > M_{Z-1,A}$, então uma captura eletrônica pode ocorrer. Entretanto, a emissão de pósitron somente poderá ocorrer se $M_{Z,A} > M_{Z-1,A} + 2m$ e, nesse caso, a captura eletrônica

também pode ocorrer. Vemos, assim, que há uma faixa na qual a diferença de massas atômicas é tal que a captura eletrônica é possível enquanto a emissão de pósitron é energeticamente proibida. Na prática, as diferenças de massas atômicas freqüentemente se encontram nessa faixa, o que explica o pequeno número de emissores de pósitron na natureza. Em todos esses processos, a energia de decaimento E correspondente aos diferentes casos varia desde uma fração de 1 MeV até mais de 10 MeV, sendo tipicamente um pouco inferior a 1 MeV.

EXEMPLO 16-3

Os únicos núcleos conhecidos com $A = 7$ são ${}^3Li^7$, cuja massa atômica é $M_{3,7} = 7{,}01600u$, e o ${}^4Be^7$, cuja massa atômica é $M_{4,7} = 7{,}01693u$. Qual desses dois núcleos é estável em relação ao decaimento β? Qual dos processos de decaimento β é empregado na transformação do núcleo instável no núcleo estável?

Como a massa atômica do ${}^3Li^7$ é a menor, é ele o núcleo estável em relação ao decaimento β.

No que diz respeito à conservação de carga, o núcleo ${}^4Be^7$, instável por decaimento β, pode se desexcitar por captura eletrônica ou por emissão de pósitron. No que diz respeito à conservação de energia, somente é possível a captura eletrônica, uma vez que a diferença das massas atômicas $M_{4,7} - M_{3,7} = 7{,}01693u - 7{,}01600u = 0{,}00093u$, é inferior a duas massas de um elétron $2m = 0{,}00110u$. Dessa forma, a captura eletrônica é o processo empregado no decaimento β do ${}^4Be^7$ no ${}^3Li^7$. ▲

Vamos agora considerar uma questão muito interessante que acontece com a energia de decaimento nos processos de decaimento β. Suponhamos o processo mais corrente, o da emissão de elétron. Um núcleo Z,A, que suporemos estacionário no estado inicial, emite um elétron e recua, como indicado na figura 16-9. Se existem apenas duas partículas no estado final, a conservação do momento linear determina como a energia liberada no decaimento deve ser repartida. Na realidade, como os núcleos têm uma massa tão superior à do elétron, suas velocidades de recuo são extremamente baixas e eles praticamente não possuem energia cinética. Assim, praticamente toda a energia de decaimento E aparece sob a forma de energia cinética do elétron. Contudo, observações realizadas num estágio inicial dos estudos de radioatividade, usando espectrômetros magnéticos, mostraram que os elétrons são emitidos com um espectro de energias cinéticas K_e, como ilustra a figura 16-10.

Durante muitos anos, era muito misterioso e perturbador o fato dos elétrons serem emitidos no decaimento β com todo um espectro de energias. Os elétrons emitidos na extremidade superior K_e^{max} do espectro transportavam toda a energia de decaimento E, uma vez que se observou ser K_e^{max} igual a E dentro da precisão experimental. Isto é

$$K_e^{max} = E \tag{16-10}$$

Entretanto, a maioria dos elétrons detectados possuíam uma energia bastante inferior a E, energia essa que, segundo as diferenças de massas medidas, deveria ser libertada no processo. A impressão que esse resultado dava era que a energia não estava sendo conservada! Realizaram-se várias tentativas, no sentido de descobrir a energia desaparecida, porém todas elas foram mal sucedidas, como, por exemplo, aquela em que um material instável por decaimento β foi colocado dentro de um calorímetro revestido de paredes muito espessas de chumbo. A situação se apresentava suficientemente grave para que alguns físicos começassem a considerar seriamente o abandono da lei de conservação da energia relativística, quando Pauli propôs uma alternativa menos drástica.

Em 1931, Pauli postulou que uma partícula, hoje chamada de *antineutrino* $\bar{\nu}$, também era emitida no processo de emissão de elétron e que não era normalmente detectada devido a *sua extremamente fraca interação com a matéria*. Postulou também que o antineutrino possuía: (1) *carga nula*, (2) *spin intrínseco* $s = 1/2$ e (3) *massa de repouso nula*. A primeira propriedade mantinha a conservação de carga na emissão do elétron. A segunda propriedade permitia o momento angular ser conservado. Para melhor compreender esse feito, considere um núcleo Z, A emitindo um elétron e se transformando num núcleo $Z + 1, A$. Suponha também, por exemplo, que A seja par. Então o spin nuclear i é um número inteiro nos núcleos inicial e final. Se somente um

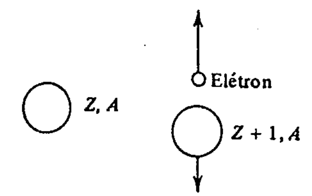


FIGURA 16-9. O processo de emissão de elétron, supondo (incorretamente, como veremos) que apenas duas partículas estão presentes no estado final.

elétron, cujo spin intrínseco é 1/2, fosse emitido, seria impossível conservar o momento angular (a soma de um momento angular semi-inteiro, o do elétron, somado a um momento angular inteiro, o do núcleo final, só pode ser igual a um número semi-inteiro). Se um antineutrino com $s = 1/2$ fosse também emitido, a dificuldade seria removida. A terceira propriedade foi postulada para concordar com a observação de que a extremidade superior K_e^{max} do espectro de elétrons é igual à energia de decaimento E. Ou seja, quando ocorre um elétron com energia K_e^{max}, ele transporta toda a energia de decaimento e nenhuma energia é deixada para a massa de repouso do antineutrino. Na emissão de pósitron ou na captura eletrônica, a partícula que é emitida, embora muito difícil de ser observada, é chamada *neutrino* ν; como o antineutrino, ele também tem carga nula, spin 1/2 e massa de repouso nula.

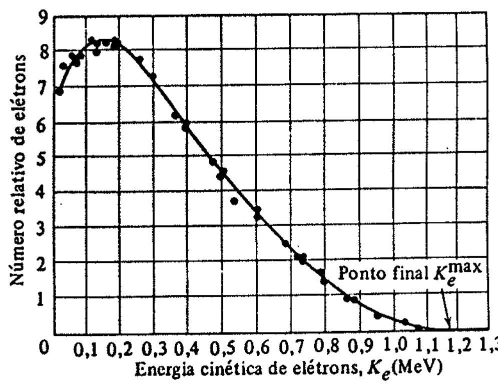


FIGURA 16-10. O espectro de elétrons emitidos no decaimento β do ${}^{83}Bi^{210}$

A relação entre neutrinos e antineutrinos é explicada pela mecânica quântica relativista de Dirac. Esta teoria mostra que cada partícula com spin intrínseco $s = 1/2$ tem sua antipartícula. Um exemplo familiar, e estreitamente ligado ao assunto, é o elétron e sua antipartícula, o pósitron. (Outros exemplos, menos ligados, são o próton e o antipróton, o nêutron e o antinêutron.) A teoria também mostra que, quando uma partícula

é produzida, uma antipartícula correlacionada também é produzida. O exemplo familiar é, mais uma vez, o elétron e o pósitron – que são produzidos em pares. Este fato também é verificado nos três processos de decaimento β. Na emissão de elétron, uma partícula (o elétron) é produzida com uma antipartícula (o antineutrino), enquanto que, na emissão de pósitron, uma partícula (o neutrino) é produzida com uma antipartícula (o pósitron). A captura eletrônica se enquadra nesse esquema, uma vez que na teoria de Dirac a destruição de um elétron é idêntica à criação de um pósitron.

A figura 16-11 ilustra esquematicamente a emissão de elétron e de pósitron em termos dos diagramas de níveis de Dirac para partículas correlacionadas, elétrons e neutrinos. Vimos na discussão da figura 2-15 que, na produção de um par, a energia de um fóton absorvido torna possível a transição de um elétron de massa de repouso m de um dentre os níveis eletrônicos preenchidos que estendem desde $-mc^2$ até um dos níveis vazios superiores e que se estendem até $+mc^2$. Disso resulta um elétron em um nível de energia positivo e um buraco em um nível de energia negativo, ou seja, um pósitron. Tal transição pode ser representada por uma flecha vertical ligando os níveis de elétron inferior e superior. De uma maneira semelhante, uma transição correspondente a uma emissão de elétron pode ser representada por uma flecha diagonal ligando um nível de neutrino preenchido até um nível de elétron vazio, como ilustra a figura 16-11. A energia tornada disponível devido à diferença nas massas nucleares transforma um neutrino do mar de neutrinos em um elétron, criando um buraco em um nível de neutrino, ou seja, um antineutrino. A flecha diagonal que liga um nível de elétron preenchido a um nível de neutrino vazio representa uma emissão de pósitron, pois o resultado é um neutrino e um buraco em um nível de elétron, ou seja, um pósitron. Observe que não há uma banda proibida separando os níveis de neutrinos preenchidos e vazios, porque os neutrinos têm uma massa de repouso nula. Observe também que a energia mínima que a diferença de massa nuclear deve fornecer a fim de tornar possível o processo de decaimento β é a energia mc^2 correspondente à massa de repouso de um elétron, em acordo com (16-7a) e (16-9a).

Existe uma distinção clara entre uma partícula e sua antipartícula quando elas são carregadas eletricamente, porque suas cargas têm sinais opostos. A distinção é mais sutil se a partícula e a antipartícula são neutras, como o neutrino e o antineutrino. Não obstante, existe realmente uma diferença. Evidências recentes, que discutiremos um pouco mais adiante, mostram que a componente do momento angular de spin intrínseco ao longo da direção de movimento é sempre $-\hbar/2$ para um neutrino e sempre $+\hbar/2$ para um antineutrino.

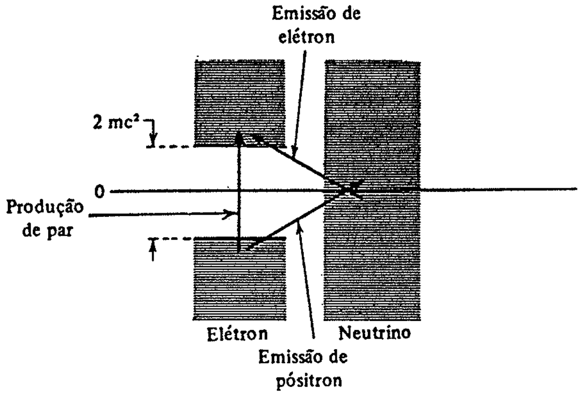


FIGURA 16-11. Diagramas de níveis de energia de Dirac ilustrando a produção de um par, a emissão de elétron e a emissão de pósitron.

O problema relativo à emissão de elétrons possuindo todo um espectro contínuo de energias é resolvido pelo postulado de que um antineutrino é também emitido num decaimento β, uma vez que dessa forma a energia de decaimento E pode ser repartida entre a energia cinética

K_e do elétron e a energia cinética $K_{\bar{\nu}}$ do antineutrino. Assim,

$$K_e + K_{\bar{\nu}} = E \tag{16-11}$$

onde desprezou-se a energia de recuo nuclear. Como existem muitas maneiras de se fazer essa repartição de energias, os valores de K_e formam um espectro. Acordos detalhados com as formas medidas dos espectros de decaimento β podem ser obtidos, se o argumento é tomado quantitativamente. Isto envolve o uso de técnicas estatísticas, embora semelhantes mas mais complicadas do que aquelas usadas nos Capítulos 1 e 11, para determinar o número de divisões de energia em cada intervalo de K_e.

Os resultados são mais convenientemente expressos, e explicados, em função do espectro de momentos $R(p_e)$, que é a taxa de emissão de elétrons possuindo momento linear p_e por unidade de tempo e por unidade de momento. Encontra-se que

$$R(p_e) \simeq \left[\frac{(E - K_e)^2 p_e^2}{2\pi^3 \hbar^7 c^3}\right] M^* M \tag{16-12}$$

onde M é o *elemento de matriz de decaimento β*

$$M = \int \psi_f^* \beta \psi_i \, d\tau \tag{16-13}$$

Na expressão (16-12), o termo $(E - K_e)^2 = K_{\bar{\nu}}^2$ é proporcional a $p_{\bar{\nu}}^2$, o quadrado do momento linear do antineutrino. Assim, a taxa R é proporcional ao produto de dois fatores, cada um dos quais é o quadrado do momento de cada uma das partículas emitidas no decaimento β. Estes fatores p^2 medem justamente o número de estados quânticos por unidade de intervalo de momento no interior do qual o antineutrino, ou elétron, pode ser emitido no decaimento. Estas duas quantidades podem ser obtidas graças a uma modificação trivial no argumento apresentado no exemplo 1-3. Se o comprimento de onda permitido λ relativo à figura 1-7 foi tomado como sendo o comprimento de onda de de Broglie de uma partícula no interior de uma caixa, então (1-15) pode ser imediatamente transcrita da forma $N(r) \propto r^2$ à forma $N(p) \propto p^2$, pois a quantidade r nessa equação é inversamente proporcional a λ e, segundo de Broglie, λ é inversamente proporcional ao momento p da partícula. Vemos então que $N(p)$, o número de estados permitidos por unidade de intervalo de momento para um antineutrino ou para um elétron de momento p que se encontra confinado em uma caixa, é proporcional a p^2. Esta caixa matemática é usada para normalizar as funções de onda da partícula livre que representa o antineutrino ou o elétron, como foi discutido na seção 6-2.

Em outras palavras, se uma partícula é confinada em uma caixa (de dimensões arbitrárias) para que sua função de onda possa ser normalizada, ela deixa de ser uma partícula livre, no sentido estrito do termo, e passa a ter um conjunto de estados quânticos discretos (embora espaçados por uma distância arbitrariamente pequena). O número desses estados por unidade de momento é proporcional ao quadrado de seu momento. Se fizermos então a hipótese estatística usual de que todas as divisões de energia ou momento possíveis ocorrem com a mesma probabilidade, a taxa de decaimento β correspondente a uma divisão particular será proporcional ao número total de estados existentes nessa divisão, valor este igual ao número de estados de uma partícula multiplicado pelo número de estados do outro. Em conseqüência, a taxa R será propor-

cional ao fator densidade de estados de momento correspondente ao antineutrino vezes o fator densidade de estados de momento correspondente ao elétron. Vemos então como a forma do espectro de momento do elétron é governada pelos termos dentro do colchete em (16-12). Assim, o espectro é simétrico em relação ao seu valor máximo, situação em que existe uma repartição eqüitativa entre os momentos do elétron e do neutrino. Essa simetria vem do fato de que se uma dessas partículas é contemplada com um momento maior no decaimento, à outra será atribuído um momento menor, e assim o produto dos dois fatores densidade de estados decrescerá.

O termo M^*M em (16-12) governa o valor absoluto do espectro de momento e, conseqüentemente, a taxa global de emissão de elétrons no decaimento β. A equação (16-13) mostra que M depende do valor de uma certa quantidade β que será definida nos parágrafos seguintes. Esse termo depende também da autofunção ψ_i do núcleo no seu estado inicial (antes do decaimento β) e do complexo conjugado da autofunção ψ_f do núcleo em seu estado final (após o decaimento). Veremos que o elemento de matriz M de decaimento β é realmente uma medida da facilidade que o núcleo tem de mudar de seu estado inicial para seu estado final.

As equações (16-12) e (16-13) são análogas às (8-42) e (8-43), que foram derivadas na análise da taxa de emissão de fótons no decaimento de um estado excitado atômico. Em particular, o elemento de matriz de decaimento β é análogo ao elemento de matriz de momento dipolar elétrico

$$\left| \int \psi_f^* e r \psi_i d\tau \right|$$

utilizado na teoria do "decaimento por fótons" dos átomos. O elemento de matriz de decaimento β é uma integral de volume da quantidade β, afetada pela autofunção do núcleo em seu estado inicial e pelo complexo conjugado da autofunção do núcleo em seu estado final. Dessa forma, M é algo ligado ao valor médio da quantidade β, determinado durante o processo de decaimento em que o núcleo se apresenta como uma mistura desses dois estados. Fica então claro que o papel da quantidade β no governo da taxa de decaimento β é muito semelhante ao papel do momento dipolar elétrico er no governo da taxa de decaimento por fótons no caso atômico.

As equações (16-12) e (16-13) foram obtidas inicialmente por Fermi, sob a hipótese simplificadora de que a interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons pudesse ser desprezada. Ele também supôs que β fosse uma constante universal, chamada *constante de acoplamento do decaimento* β. Nessas circunstâncias, o elemento de matriz M de decaimento β se reduz imediatamente a

$$M = \beta \int \psi_f^* \psi_i d\tau = \beta M' \qquad (16\text{-}14)$$

onde M' é conhecida como *elemento de matriz nuclear*

$$M' = \int \psi_f^* \psi_i d\tau \qquad (16\text{-}15)$$

A teoria de Fermi da emissão de elétrons pelos núcleos está intimamente relacionada com a teoria da emissão de fótons pelos átomos. Talvez a maior diferença seja a complicação na teoria de Fermi devido ao fato de haver emissão de duas partículas, as quais dividem entre si a energia disponível. Certamente a maior semelhança é que, em ambas as teorias, nenhuma das partículas emitidas é considerada como existente antes que o processo se inicie — elas são *criadas* no momento da emissão.

Deve ser enfatizado que o decaimento β *não* é uma conseqüência de interações ou de forças nucleares.

Ao invés disso, o decaimento β é uma conseqüência de uma interação que não havíamos encontrado anteriormente em nosso estudo de física quântica — *a interação decaimento* β. Ela é uma das quatro interações fundamentais da natureza. As outras três são as interações nuclear, eletromagnética e gravitacional. Na próxima seção estudaremos as propriedades da interação de decaimento β, onde veremos que ela se caracteriza, em relação às outras interações fundamentais, por sua intensidade, a qual é governada pelo valor da constante de acoplamento do decaimento β. Encontraremos também que a interação decaimento β tem propriedades relativas à paridade que são surpreendentemente diferentes das outras interações.

A função $R(p_e)$ de (16-12) é o espectro de momento dos elétrons emitidos. Ela também se aplica à emissão de pósitron. A equação prediz que, em um gráfico de $[R(p_e)/p_e^2]^{1/2}$ *versus* $(E - K_e)$, ou simplesmente *versus* K_e, devemos encontrar uma linha reta. A figura 16-12 mostra um desses *gráficos de Kurie* para o mais simples de todos os processos de emissão de elétrons

$$^0n^1 \rightarrow {}^1H^1 + e + \bar{\nu} \qquad (16\text{-}16)$$

que é o decaimento de um nêutron livre $^0n^1$ em um próton $^1H^1$ mais um elétron e e um antineutrino $\bar{\nu}$. O nêutron decai porque $[M_{0,1} - M_{1,1}]c^2 = +0{,}78$ MeV, e a vida-média desse processo é da ordem de 1.000 s. (Um nêutron em um núcleo estável não decai em um próton porque a interação nuclear, muito mais forte do que a interação decaimento β, o impede.) A compara-

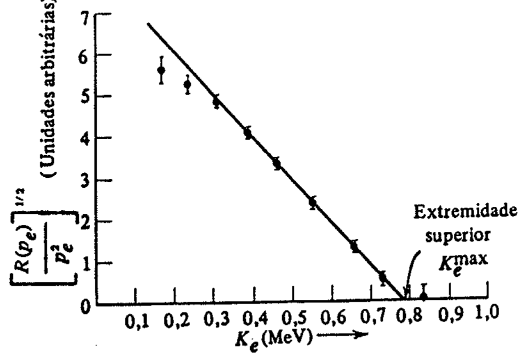


FIGURA 16-12. Um gráfico de Kurie para o decaimento β de um nêutron.

ção mostrada na figura 16-12 ilustra o bom acordo normalmente obtido entre a teoria e a experiência para o decaimento β de núcleos de baixo Z. Pequenos desvios na inclinação dos dados experimentais em baixas energias são algumas vezes observados, mas eles usualmente representam problemas experimentais devido à auto-absorção dos elétrons de baixa energia no interior da fonte onde ocorre o decaimento β.

Para núcleos de Z elevado, existem divergências reais entre as predições da teoria de Fermi e a experiência. Estes desvios são devidos à interação coulombiana, desprezada nesse tratamento, entre o núcleo final e o elétron, ou pósitron, emitido. Esta interação desacelera os

elétrons ou acelera os pósitrons. Ela tem como efeito o levantamento da extremidade de baixa energia ou de momento dos espectros de elétrons, ou o abaixamento dessa extremidade dos espectros de pósitrons.

Integrando o espectro de momentos descrito por (16-12) sobre todo o espaço dos momentos dos elétrons (até o valor máximo do parâmetro, p_e^{max}), obtém-se uma expressão para a taxa total de emissão de elétrons. Como essa quantidade é justamente a taxa de decaimento R, a vida-média T pode ser determinada através de (16-4):

$$R = \frac{1}{T} \simeq \frac{m^5 c^4}{2\pi^3 \hbar^7} \beta^2 M'^* M' F \tag{16-17}$$

onde F é uma função do momento máximo p_e^{max} ou da energia cinética máxima correspondente, que é aquela da extremidade superior K_e^{max}. Na figura 16-13, mostra-se F em função de K_e^{max}. Observe que F aumenta rapidamente à medida que K_e^{max} aumenta. As correções feitas à teoria, no sentido de incluir o efeito da interação coulombiana sobre o elétron emitido, alteram os valores de F. Para valores de Z baixos, essas alterações são desprezíveis. Entretanto, para $Z = 100$ e $K_e^{max} = 1$ MeV, F é aumentado por um fator igual a 100 para a emissão de elétron ou diminuído desse mesmo fator para a emissão de pósitron.

Com base na expressão (16-17), vemos que a vida-média T de um núcleo instável por decaimento β decresce muito rapidamente à medida que a energia da extremidade superior K_e^{max} (igual à energia de decaimento E) aumenta; tal fato ocorre porque os valores de F aumentam com a energia. Para núcleos que ocorrem na natureza e que se desexcitam por decaimento β, os valores de T variam desde $\sim$1s, para E da ordem de vários MeV, até $\sim 10^8$ s, para E da ordem de vários centésimos de MeV.

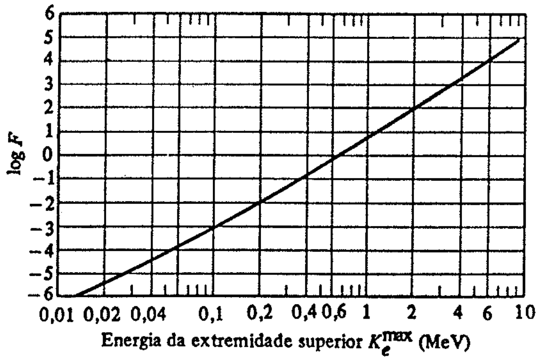


FIGURA 16-13. Um gráfico log-log (logaritmos decimais) da função F *versus* a energia da extremidade superior K_e^{max} do decaimento β de núcleos de Z muito pequeno. A taxa de decaimento é proporcional a F. Assim, como F aumenta quando a energia da extremidade superior aumenta, a taxa de decaimento aumenta e a vida-média diminui.

Vemos também a partir de (16-17) que a quantidade

$$FT \simeq \frac{2\pi^3 \hbar^7}{m^5 c^4} \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{M'^* M'} \tag{16-18}$$

depende de uma coleção de constantes universais, assim como do valor do elemento de matriz nuclear

$$M' = \int \psi^*_{Z\pm1,A} \psi_{Z,A} \, d\tau \tag{16-19}$$

Esta expressão para o elemento de matriz nuclear é exatamente (16-15), onde os índices das autofunções inicial e final foram reescritos para indicar que a teoria se aplica tanto à emissão de elétron quanto à emissão de pósitron. A quantidade FT é algumas vezes denominada ***vida-média comparativa***. Ela pode ser usada para comparar decaimento β de diferentes energias e classificá-los segundo as vidas-médias que eles teriam se tivessem a mesma energia de decaimento. Dito de outra maneira, o produto de T por F elimina a dependência em energia e é igual a uma quantidade cujo valor depende apenas de uma coleção de constantes universais e do valor do elemento de matriz nuclear. Uma vez que o elemento de matriz depende das autofunções dos estados nucleares envolvidos em um decaimento β, é aparente que o valor FT para o decaimento pode fornecer informações sobre esses estados nucleares.

EXEMPLO 16-4

Um dos decaimentos β mais simples é

$${}^1H^3 \rightarrow {}^2He^3 + e + \bar{\nu}$$

Os valores medidos da energia de decaimento e da meia-vida são, respectivamente, $E = 0{,}0186$ MeV e $T_{1/2} = 12{,}3$ anos. Calcule o valor de FT.

Como Z é bem pequeno, podemos avaliar F a partir da figura 16-13, usando $K_e^{max} = E = 0{,}0186$ MeV. Encontramos

$$\log F \simeq -5{,}7$$

ou

$$F \simeq 2{,}1 \times 10^{-6}$$

Convertendo a meia-vida $T_{1/2}$ (em anos) em vida-média T (em segundos), temos

$$T = \frac{T_{1/2}}{0{,}693} = \frac{12{,}3 \text{ anos} \times 365 \text{ dias/ano} \times 24 \text{ h/dia} \times 60 \text{ min/h} \times 60 \text{ s/min}}{0{,}693} \simeq 5{,}6 \times 10^8 \text{ s}$$

e então

$$FT \simeq 2{,}1 \times 10^{-6} \times 5{,}6 \times 10^8 \text{ s} = 1{,}2 \times 10^3 \text{ s}$$

Este é um dos menores valores FT observados. Em outras palavras, o decaimento β é inerentemente rápido, porque sua vida-média T é curta, levando-se em consideração o valor de F determinado pelo valor da energia de decaimento E. No exemplo 16-5, veremos que esse fato tem algumas conseqüências teóricas importantes.

Tem também algumas conseqüências práticas importantes. Os testes incontrolados de bombas de hidrogênio na década de 50 produziram grandes quantidades de ${}^1H^3$ (também chamado trício) na atmosfera. Como o decaimento β desse isótopo radioativo é inerentemente rápido, a maior parte dele já decaiu até nossos dias no isótopo estável e inofensivo ${}^2He^3$. ▲

A expressão (16-18) mostra que o valor FT é inversamente proporcional ao valor de M'^*M', o elemento de matriz nuclear multiplicado pelo seu complexo conjugado; conseqüen-

temente, o valor FT será mínimo quando M'^*M' for máximo. Isto acontece quando a autofunção nuclear inicial $\psi_{Z,A}$ for idêntica à autofunção nuclear final $\psi_{Z\pm1,A}$, porque então a condição de normalização das autofunções exige que a expressão (16-19) dê $M = 1$. Se as autofunções não forem idênticas, $M'^*M' < 1$, tornando-se cada vez menor à medida que as autofunções se tornam mais diferentes. Na realidade, M', e conseqüentemente M'^*M', se anula se $\psi_{Z,A}$ e $\psi_{Z\pm1,A}$ são tão diferentes que correspondem a valores diferentes do spin nuclear i, ou a paridades nucleares opostas. Essas duas propriedades fornecem imediatamente as *regras de seleção de Fermi*:

a) $\Delta i = 0$

b) A paridade nuclear não deve mudar (16-20)

Se uma dessas propriedades for violada, o decaimento β não ocorrerá, segundo a teoria de Fermi. A primeira restrição reflete o fato de não ser permitido na teoria que as partículas carreguem momento angular e, assim, a lei de conservação exige que não haja alteração no momento angular nuclear. A segunda restrição aparece porque o integrando terá paridade ímpar se as autofunções tiverem paridades opostas e, então, a contribuição à integral relativa ao ponto x, y, z será cancelada pela contribuição do ponto $-x, -y, -z$. (Lembre dos argumentos apresentados no final da seção 8-7.)

A teoria desenvolvida posteriormente por Gamow e Teller leva em consideração os spins das partículas emitidas e mostra que a primeira regra de seleção de Fermi é muito restritiva. A restrição da teoria de Fermi provém do fato de que o elemento de matriz em (16-13) não envolve spins. Na teoria de Gamow-Teller, o elemento de matriz correspondente contém o spin do nêutron que está sendo convertido em próton e o spin do neutrino que está sendo convertido em elétron. Se as duas partículas emitidas no decaimento têm seus spins intrínsecos $s = 1/2$ essencialmente paralelos, $\Delta i = \pm 1$ é também permitido. Temos assim as *regras de seleção de Gamow-Teller*:

a) $\Delta i = 0, \pm 1$ (mas não $i_i = 0 \rightarrow i_f = 0$)

b) A paridade nuclear não deve mudar (16-21)

A razão pela qual $\Delta i = 0$ é permitida pelas regras de Gamow-Teller é que é possível às duas partículas serem emitidas com spins essencialmente paralelos, transportando conseqüentemente uma unidade de momento angular. Nesse caso, o spin do núcleo muda de orientação no espaço mas não altera seu módulo; esse processo, entretanto, não é possível se o spin nuclear é nulo, como é indicado entre parênteses na regra de seleção. De acordo com a teoria de Fermi, os spins das partículas são "antiparalelos" e o spin nuclear pode ser nulo.

Mesmo em casos em que Δi é maior de que um, o decaimento β pode ainda ocorrer em situações tais que o momento angular seja conservado, pois as partículas podem ser emitidas com um momento angular orbital não nulo. Entretanto as taxas de decaimento para esses processos *proibidos* são muito menores que as dos processos *permitidos* que satisfazem às regras de seleção de Fermi ou de Gamow-Teller. A taxa de decaimento diminui de um fator da ordem de 10^{-3} para cada unidade de momento angular orbital carregado pelas partículas. Esses fatores de inibição provêm das fracas probabilidades de emissão de uma partícula com momento angular orbital igual ou superior a uma unidade de $\hbar$ por um sistema de raio tão pequeno como um núcleo e emitindo uma partícula de momento linear tão pequeno como aqueles característicos do decaimento β.

Para muitos físicos nucleares, o decaimento β é um campo favorito de investigação porque fornece informações bastante úteis sobre os núcleos envolvidos no decaimento. Uma medida da extremidade superior K_e^{max}, ou das massas atômicas para determinar a energia de decaimento E, é usada na obtenção do valor de F a partir de uma curva do tipo da figura 16-13, se Z for pequeno. Se Z não for pequeno, o valor de F é obtido de tabelas existentes e que apresentam F *versus* K_e^{max} e Z. Em seguida, a quantidade FT é calculada a partir do valor medido da meia-vida ou da vida-média, como ilustrado no exemplo 16-4. Então (16-18) é usada para avaliar o elemento de matriz nuclear M'. A ordem de grandeza de M' é freqüentemente usada para fornecer informações sobre spins e paridades dos estados nucleares que participam do decaimento. Valores mais precisos de M' podem fornecer detalhes sobre as autofunções desses estados através de (16-19). Naturalmente, é necessário em primeiro lugar conhecer o valor da constante de acoplamento β do decaimento β. Essa quantidade é determinada experimentalmente a partir de decaimentos β envolvendo certos estados nucleares bastante simples, para os quais M' já é conhecido de outras considerações que serão discutidas a seguir.

16-4 A INTERAÇÃO DECAIMENTO BETA

A interação decaimento β é a menos familiar das quatro interações fundamentais (nuclear, eletromagnética, decaimento β e gravitacional) que governam todas as operações no universo. Nesta seção exploraremos algumas de suas propriedades. Começaremos com o caso do decaimento β do ${}^1H^3$ no ${}^2He^3$, considerado no exemplo 16-4, com o intuito de determinar o valor da constante de acoplamento β do decaimento β, que caracteriza a intensidade da interação.

Como havíamos encontrado no exemplo 16-4 que o valor FT para o decaimento β ${}^1H^3 \rightarrow {}^2He^3 + e + \bar{\nu}$ é particularmente pequeno e como, segundo (16-18), FT e M'^*M' são inversamente proporcionais, o elemento de matriz nuclear M' deve ser particularmente grande para este decaimento. Na realidade, há uma razão para pensar que esse elemento assume o valor máximo permitido pela condição de normalização, $M' = 1$. A figura 16-14 mostra a descrição do modelo em camadas correspondente aos estados fundamentais dos dois núcleos, que são os estados envolvidos no decaimento. Como os núcleons estão na subcamada $1s_{1/2}$, que possui $j = 1/2$ e paridade par, ambos os estados fundamentais devem possuir, de acordo com o modelo em camadas, spin nuclear $i = 1/2$ e paridade positiva. Estas predições são confirmadas por medidas independentes dos spins e paridades. O decaimento β entre esses estados é, então, certamente permitido pelas regras de seleção Fermi. Entretanto, o modelo em camadas faz uma predição ainda mais forte para esse decaimento: M' deve ser, quase exatamente, igual a 1. Como todos os núcleos estão na mesma subcamada, as autofunções dos dois núcleos só podem diferir se as interações coulombianas ou nucleares diferirem. As interações coulombianas certamente diferem para os dois núcleos, mas elas são desprezíveis face às fortes interações nucleares. Existem ainda muitas outras evidências de que as interações nucleares são as mesmas porque elas são independentes da carga e, assim, não fazem distinções entre nêutrons e prótons. Em conseqüência, as duas autofunções devem ser essencialmente idênticas e, caso elas sejam normalizadas adequadamente, teremos

$$M' = \int \psi^*_{2,3}\psi_{1,3}\,d\tau = \int \psi^*_{1,3}\psi_{1,3}\,d\tau = 1$$

Conhecendo o valor de M', podemos então usar o valor FT medido para determinar a constante de acoplamento β. Deve ser enfatizado que a conclusão $M' = 1$ depende da simetria particular encontrada entre o comportamento dos nêutrons e dos prótons nos dois núcleos envolvidos no decaimento. No primeiro núcleo existe um par de núcleons de uma espécie e, na mesma subca-

mada, um núcleon não emparelhado da outra espécie – no segundo núcleo encontramos a mesma configuração, apenas invertendo as espécies de núcleons.

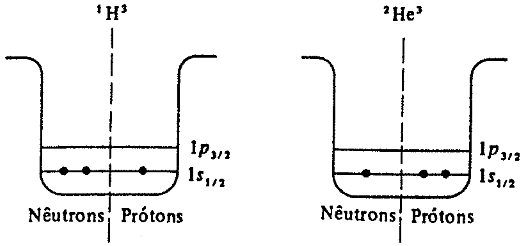


FIGURA 16-14. Configurações do modelo em camadas correspondentes aos estados fundamentais dos núcleos $^1H^3$ e $^2He^3$.

EXEMPLO 16-5

Use o valor FT do decaimento β do exemplo 16-4, assim como a conclusão de que $M' = 1$ nesse caso, para calcular a constante de acoplamento β do decaimento β.

A equação (16-18) fornece

$$\beta^2 \simeq \frac{2\pi^3\hbar^7}{FTm^5c^4}\frac{1}{M'^*M'}$$

Introduzindo os valores numéricos

$$\beta^2 \simeq \frac{2\pi^3(1{,}05 \times 10^{-34}\ \text{J-s})^7}{1{,}2 \times 10^3\ \text{s} \times (0{,}91 \times 10^{-30}\ \text{kg})^5 \times (3{,}0 \times 10^8\ \text{m/s})^4}\frac{1}{1}$$

ou

$$\simeq 1{,}4 \times 10^{-123}\ \text{J}^2\text{-m}^6$$

Finalmente obtemos

$$\beta \simeq 3{,}7 \times 10^{-62}\ \text{J-m}^3$$ ▲

Existem vários outros pares de núcleos cujos estados fundamentais têm as mesmas configurações no modelo de camadas, exibindo o mesmo tipo de simetria entre nêutrons e prótons como ilustra a figura 16-4. Um outro exemplo dessa situação é dado pelo par $^3Li^7$ e $^4Be^7$. Um membro de cada par se transforma no outro via decaimento β, com um elemento de matriz nuclear M' que, certamente, deve ser quase igual a 1. Os valores FT medidos desses decaimentos levam, através de cálculos como aquele do exemplo 16-5, a valores de β que estão em bom acordo com o valor obtido nesse exemplo. Concluímos então que a constante de decaimento do decaimento β tem um valor extremamente baixo:

$$\beta \sim 10^{-62}\ \text{J-m}^3 \tag{16-22}$$

Se dividirmos β pelo volume de um núcleo típico, $(5 \times 10^{-15}\ \text{m})^3 \sim 10^{-43}\ \text{m}^3$, obteremos

$10^{-62}\ \text{J-m}^3/\ 10^{-43}\ \text{m}^3 = 10^{-19}\ \text{J} \simeq 10^{-6}$ MeV. Podemos agora comparar a energia característica dessa interação com a energia da ordem de 1 MeV que caracteriza a interação nuclear. Como é o quadrado da constante de acoplamento do decaimento β que aparece nas quantidades mensuráveis, como o valor FT, é apropriado afirmar que a *interação decaimento β é mais fraca do que a interação nuclear por um fator da ordem de* 10^{-12} *.

Levando em consideração que a interação nuclear é apenas uma ou duas ordens de grandeza mais forte do que a interação eletromagnética (veja a seção 15-2), a interação decaimento β é também muito mais fraca do que a interação eletromagnética. Por outro lado, a interação gravitacional é cerca de 40 ordens de grandeza mais fraca do que a interação nuclear (veja também na seção 15-2) e, assim, a interação decaimento β é mais forte do que a interação gravitacional de aproximadamente 30 ordens de grandeza. Existem então diferenças extremamente pronunciadas de intensidade entre a interação decaimento β e as outras interações fundamentais. Estes assuntos serão discutidos mais extensamente no próximo capítulo, onde será visto, por exemplo, que a interação gravitacional é a mais flagrante na vida cotidiana, apesar de ser, de muito, inerentemente a mais fraca. Tal fato se deve ao seu longo alcance e também por apresentar sempre o mesmo sinal.

O alcance de uma interação é uma característica tão importante quanto sua intensidade. A interação gravitacional tem um longo alcance pelo fato da energia de interação gravitacional entre dois corpos decrescer lentamente à medida que a distância r entre eles aumenta (ela varia proporcionalmente a $1/r$). A interação eletromagnética também tem um longo alcance, pois a energia de interação entre dois objetos carregados varia, em função da distância entre eles, tão lentamente quanto a gravitacional. Já a interação nuclear é de curto alcance porque a energia de interação decresce abruptamente quando dois núcleons se afastam mais do que 2 F. *A interação decaimento β é de alcance extremamente curto.* Algumas evidências desse fato estão presentes nas considerações seguintes. A expressão do elemento de matriz M do decaimento β usado na teoria de Fermi dada por (16-14)

$$M = \beta\int\psi_f^*\psi_i\,d\tau$$

é obtida a partir da hipótese de que a extensão espacial da interação decaimento β é muito pequena em comparação com as dimensões do núcleo. Sem essa hipótese, o integrando em M seria não mais $\psi_f^*\psi_i$, mas a média dessa função feita sobre um volume igual àquele correspondente ao alcance da interação. Se este fosse o caso, M seria afetado de tal maneira que haveria uma alteração nas predições referentes à forma dos espectros de momentos dos elétrons emitidos no decaimento β. Entretanto os espectros de momentos observados concordam perfeitamente com as predições teóricas como foram feitas. Conclui-se assim que é provavelmente correta a hipótese da interação decaimento β possuir um alcance muito curto, sobre a qual as predições se basearam. Algumas outras evidências adicionais que corroboram essa conclusão serão apresentadas no próximo capítulo.

O valor muito pequeno de β explica por que os neutrinos e antineutrinos interagem tão fracamente com a matéria e são de detecção muito difícil. Os cálculos mostram que, quando eles são produzidos em decaimento β que se seguem às reações nucleares no centro do sol, podem percorrer todo o interior até a superfície com uma probabilidade mínima de serem absorvidos. Tal fato tem um efeito na produção de energia solar. As interações decaimento β de elétrons e pósitrons são igualmente fracas, mas, como essas partículas *também* interagem com a matéria através da interação eletromagnética, elas são de fácil detecção.

* O termo interação fraca, para a interação decaimento β, é de uso freqüente.

Apesar de todas as dificuldades óbvias devido à intensidade extremamente fraca de sua interação com a matéria, os antineutrinos foram detectados em 1953 por Reines e Cowan. Eles se serviram da reação

$$\bar{\nu} + {}^{1}\mathrm{H}^{1} \rightarrow {}^{0}n^{1} + \bar{e}$$

onde o símbolo $\bar{e}$ representa um pósitron. Ela é a reação inversa de

$${}^{0}n^{1} + \bar{e} \rightarrow {}^{1}\mathrm{H}^{1} + \bar{\nu}$$

que é a forma alternativa do decaimento do nêutron (16-16)

$${}^{0}n^{1} \rightarrow {}^{1}\mathrm{H}^{1} + e + \bar{\nu}$$

(Observe que as duas formas de decaimento do nêutron indicam a equivalência da destruição de uma antipartícula, o pósitron, e a criação de uma partícula associada, o elétron. Na teoria de Dirac esses processos são idênticos.) A reação de Reines-Cowan ocorre no hidrogênio de um enorme contador de cintilação (uma versão moderna do contador de ZnS de Rutherford, onde os olhos foram substituídos por fotocélulas na detecção dos *flashes* luminosos.) O contador foi exposto a um fluxo intenso de antineutrinos emitidos em processos de decaimento β induzidos por fissões no interior de um reator nuclear, sendo que os pósitrons foram detectados através das cintilações que eles produziram no mesmo contador. Métodos sofisticados tiveram que ser usados para minimizar a cintilação ambiental. Esta providência se tornou necessária devido à fraca interação do decaimento β, cujo efeito experimental se traduzia pela ocorrência de apenas uma reação por minuto apesar do fluxo intenso de antineutrinos e das grandes proporções do alvo.

Discutiremos agora brevemente duas outras experiências, efetuadas na década de 50 e que nos informam sobre uma propriedade única da interação decaimento β. Wu e colaboradores estudaram o decaimento

$${}^{27}\mathrm{Co}^{60} \rightarrow {}^{28}\mathrm{Ni}^{60} + e + \bar{\nu}$$

através da observação da direção de emissão dos elétrons em relação à orientação dos momentos dipolares magnéticos dos núcleos de ${}^{27}\mathrm{Co}^{60}$. Os momentos dipolares magnéticos foram alinhados graças a um campo magnético externo muito intenso e a baixíssimas temperaturas para minimizar a desordem térmica. A figura 16-15 representa esquematicamente a experiência, mostrando um núcleo típico e um elétron emitido típico. Para trazer essa representação mais próxima de uma realidade física, um anel de corrente de carga positiva é usado para indicar a orientação do momento dipolar magnético. Wu encontrou que os elétrons não são emitidos simetricamente em relação ao plano do anel de corrente. Ao invés disso, há uma direção preferencial de emissão que é relacionada com a circulação do anel de corrente da mesma maneira que a direção de avanço de um parafuso de rosca esquerda é relacionada com a sua rotação. A figura mostra também a experiência vista por meio de um espelho. A direção preferida de emissão não é alterada, mas o sentido de circulação da corrente é invertido. Vistos por meio do espelho, os resultados da experiência podem ser descritos afirmando-se que a relação entre a direção típica de emissão de um elétron e a de circulação do anel de corrente é como a de um parafuso de rosca direita. Assim, *a descrição desse decaimento β* (e de outros) *não é a mesma que a descrição baseada nas imagens criadas pelo espelho*. Esta parece ser uma propriedade única da interação decaimento β, entre todas as interações fundamentais da natureza (nuclear, eletromagnética, de-

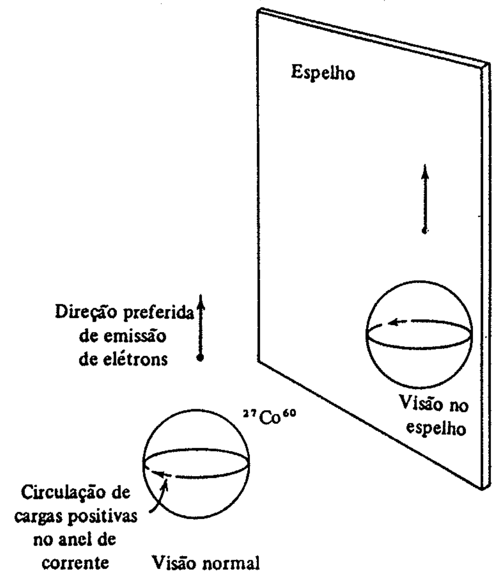


FIGURA 16-15. Um desenho esquemático da experiência que provou que a paridade não é conservada no decaimento β. Ela também mostra a imagem em um espelho desta experiência.

caimento β e gravitacional). Por exemplo, uma carga, circulando ao longo de uma espira de corrente macroscópica, emite fótons através da interação eletromagnética porque a carga está acelerada. Os fótons entretanto são emitidos simetricamente em relação ao plano da espira e, dessa

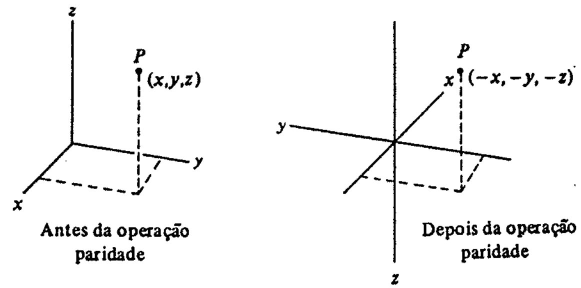


FIGURA 16-16. A operação paridade $(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$. Nesta figura a operação é efetuada através da inversão de direção de cada eixo de coordenadas conservando fixa a localização do ponto P (compare com a figura 18-5). Antes da operação, temos um conjunto de eixos ***diretos***, isto é, como um parafuso de rosca direita tal que em seu avanço na direção do eixo z, sua rotação faz com que o eixo x se mova em direção ao eixo y. Após a operação paridade passamos a ter um conjunto de eixos *inversos*. Esta mudança pode também ser obtida através da consideração da imagem em um espelho, que transforma eixos diretos em eixos inversos. Dessa forma, a operação imagem no espelho é relacionada com (embora não seja idêntica à) operação paridade.

forma, a descrição desse processo através da imagem no espelho não difere da descrição normal. Como a operação de considerar a imagem no espelho relaciona-se com a operação paridade, como é ilustrado na figura 16-16, diz-se que o decaimento β não é invariante pela operação paridade, ou que *a paridade não é conservada no decaimento (ela o é entretanto na interação eletromagnética).*

Medidas efetuadas por Goldhaber e colaboradores mostraram que a chamada helicidade do neutrino é responsável pelos resultados da experiência de Wu. Usando um método relativamente complexo, que não será explicado aqui, eles encontraram que, sob uma visão normal da natureza, o spin de um antineutrino mantém-se essencialmente paralelo à direção de seu momento linear. Diz-se então que o antineutrino tem a *helicidade* de um parafuso de rosca direita, como representado na figura 16-17. Eles também encontraram que o neutrino tem a helicidade de um parafuso, de rosca esquerda; isto é, seu spin é essencialmente antiparalelo ao seu momento linear. O decaimento β estudado por Wu envolvia a transição do estado fundamental do

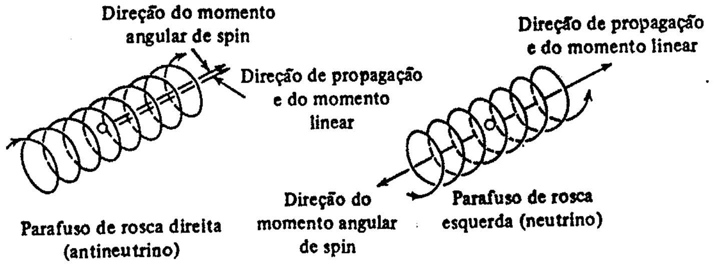


FIGURA 16-17. As helicidades de um parafuso de rosca direita e de rosca esquerda.

$^{27}Co^{60}$, de paridade par e $i = 5$, para um estado excitado do $^{28}Ni^{60}$, de paridade par e $i = 4$. Trata-se então de uma transição permitida segundo Gamow-Teller na qual a conservação do momento angular requer que o antineutrino e o elétron sejam emitidos com seus vetores spin essencialmente paralelos aos do $^{27}Co^{60}$, ou paralelos a um vetor representando seu momento dipolar magnético. Além disso, em tal transição, o antineutrino e o elétron tendem a ser emitidos com vetores momento linear em direções opostas. A figura 16-18 mostra como essas relações entre vetores, associadas à relação exigida pela helicidade do neutrino referente ao paralelismo entre seus vetores spin e momento linear, fazem com que o elétron típico seja emitido na direção mencionada. Vista por meio de um espelho, a helicidade do antineutrino se altera, exatamente da mesma forma que a helicidade de um parafuso real se altera, conduzindo então à mudança na descrição da imagem no espelho da experiência de Wu.

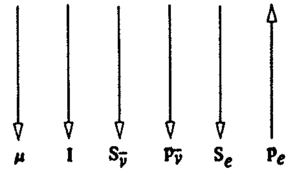


FIGURA 16-18. O decaimento β do $^{27}Co^{60}$ alinhado. Os vetores indicam as direções e sentidos do momento dipolar magnético μ e do spin I, do spin $S_{\bar{\nu}}$ e do momento linear $p_{\bar{\nu}}$ do neutrino, assim como o spin S_e e o momento linear P_e do elétron. A paridade não é conservada porque $S_{\bar{\nu}}$ e $p_{\bar{\nu}}$ se mantêm essencialmente paralelos.

Deve ser chamada a atenção de que não existe violação da conservação de paridade pelos *núcleos* no decaimento do $^{27}Co^{60}$ ao $^{28}Ni^{60}$. Ambos os estados nucleares envolvidos são de paridade par e, conseqüentemente, não há alteração de paridade nuclear, em concordância com as regras de seleção de Gamow-Teller.

Devemos também observar que não é possível para um antineutrino ou para um neutrino ter uma helicidade bem definida, em uma visão normal da natureza a menos que sua massa de repouso seja exatamente nula. Se ele tivesse uma massa de repouso não nula, ele poderia se deslocar com uma velocidade inferior a c, o que permitiria que fosse encontrado um sistema de referência em relação ao qual o sentido de seu vetor momento linear pudesse ser invertido. Como seu spin permaneceria inalterado nessa mudança de referencial, sua helicidade seria invertida. Uma vez que a experiência de Goldhaber mostra que os antineutrinos possuem efetivamente helicidades bem definidas, e como isto não seria possível se as helicidades dependessem do referencial usado para estudá-las, concluímos que suas massas de repouso são exatamente nulas. Medidas diretas das massas de repouso dessas partículas confirmam esta conclusão.

16-5 DECAIMENTO GAMA

Existem raios γ emitidos por muitos dos núcleos das séries radioativas. Os raios γ são fótons de radiação eletromagnética que liberam a energia excedente quando os núcleos efetuam transições, por *decaimento* γ, de estados excitados para estados de energia mais baixa. Como as diferenças de eneriga entre os estados nucleares excitados são superiores a $\sim 10^{-3}$ MeV, as energias dos raios γ são superiores a essa energia (veja figura 2-4). Freqüentemente, o decaimento γ ocorre quando um decaimento β anterior produziu alguns dos núcleos filhos em estados de vários MeV de energia de excitação; esta situação ocorre quando as regras de seleção do decaimento β impedem o decaimento direto ao estado fundamental. Um exemplo é mostrado no esquema de decaimento do $^{17}Cl^{38}$, figura 16-19. Existem também outras maneiras de produzir núcleos em estados excitados que, em seguida, se desexcitam por decaimento γ. Por exemplo, estados de energia de excitação da ordem de 7 ou 8 MeV são produzidos quando essa quantidade de energia é liberada por ocasião de uma captura pelo núcleo de um nêutron de baixa energia.

A técnica mais precisa de determinação da energia de raios γ consiste na análise de suas difrações por uma rede cristalina em que os espaçamentos internos sejam conhecidos. Esta é exatamente a técnica de difração de raios X, mas como usualmente as energias de raios γ são superiores às de raios X, seus comprimentos de onda são um pouco menores, e isto infelizmente obriga o uso de instrumentos de difração de grandes dimensões para que os pequenos ângulos de difração sejam medidos com precisão. A técnica mais comumente usada na determinação das energias de raios γ baseia-se na transferência de energia dos fótons a elétrons por intermédio de um dos processos descritos no Capítulo 2, a saber, o efeito Compton, o efeito fotoelétrico e a produção de pares. As energias dos elétrons são medidas através do uso de um contador de cintilação NaI ou um contador semicondutor, o qual tem uma resposta elétrica proporcional à energia que lhe foi entregue por uma partícula carregada. O espectro de energia observado dos raios γ emitidos em transições entre os estados excitados dos núcleos é usado para determinar as energias desses estados, exatamente como o espectro de fótons emitidos por um átomo é usado para determinar as energias dos estados atômicos. Naturalmente, tais fontes de informações sobre o núcleo são extremamente preciosas.

Outra fonte de informações valiosa é a taxa de transição R de decaimento de cada estado excitado. Em alguns casos R pode ser medido diretamente. Em outros, pode ser medido indiretamente através da determinação da vida-média T do estado. Se apenas uma transição pode ocorrer entre esse estado e um outro de energia mais baixa, a expressão (16-4) nos mostra que $T = 1/R$ (após feita uma correção devida a um processo de "conversão interna" que será discutido no final da seção). Quando T for superior a 10^{-10} segundos, R pode ser determinado cronometrando-se eletronicamente o atraso médio entre a excitação de um estado e o seu decaimento. Quando T é inferior a esse valor, R pode em alguns casos ser determinado utilizando-se o efeito Mössbauer (que será discutido na próxima seção) para medir a "largura"

do estado e aplicando-se em seguida a relação de incerteza tempo-energia. Graças a essas diferentes técnicas, taxas de transição podem ser observadas desde $R \sim 10^{-8}$ s^{-1} até $R \sim 10^{18}$ s^{-1}.

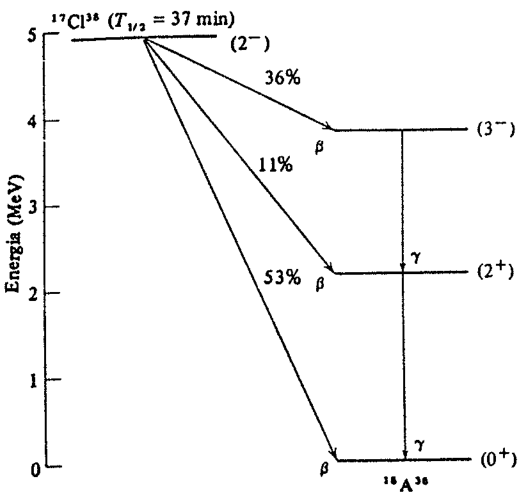


FIGURA 16-19. O esquema de decaimento do $^{17}Cl^{38}$. A meia-vida, o spin e a paridade do estado fundamental desse núcleo instável por decaimento β são mostrados. A energia deste estado é dada em relação ao estado fundamental do $^{18}A^{38}$. Também são apresentadas as energias, os spins e as paridades correspondentes ao estado fundamental e aos dois primeiros estados excitados do $^{18}A^{38}$, bem como as probabilidades relativas de decaimento β sobre esses estados. Após a alimentação dos estados excitados do $^{18}A^{38}$, estes se desexcitam por decaimento γ para o estado fundamental. O decaimento β ao estado (3, ímpar) é permitido pelas regras de seleção de Gamow-Teller, enquanto os dois outros decaimentos β são proibidos por estas e pelas regras de seleção de Fermi. Apesar disso, elas ocorrem com probabilidades apreciáveis devido ao fato da taxa de decaimento aumentar rapidamente à medida que a energia de decaimento aumenta.

As energias dos estados excitados dos núcleos serão tratadas em uma seção posterior. Consideraremos no momento apenas suas taxas de transição por decaimento γ. Como usaremos as idéias desenvolvidas na seção 8-7, referente ao tratamento de transições óticas de átomos, o estudante deve rever esse material antes de prosseguir.

Para um átomo, apenas a radiação dipolar elétrica é importante. Esta radiação é produzida por oscilações em seu momento dipolar elétrico. Em princípio, radiações podem ser emitidas por um comportamento mais complicado dos elétrons atômicos, tais como oscilações do momento dipolar magnético ou do momento quadrupolar elétrico. Na prática, essas radiações podem ser ignoradas, porque suas taxas de transição são muito menores do que a da radiação dipolar elétrica. Considerações eletromagnéticas mostram que a taxa de transição correspondente à radiação dipolar magnética deve ser menor do que a correspondente à radiação dipolar elétrica por um fator da ordem de $(v/c)^2 \sim (10^{-2})^2 = 10^{-4}$, onde v é a velocidade típica dos elétrons e c é a velocidade da luz. Considerações geométricas mostram que a taxa de transição para uma radiação quadrupolar elétrica deve ser menor do que a correspondente à radiação dipolar elétrica por um fator de ordem de $(r'/\lambda)^2 \sim (10^{-10}\text{ m}/10^{-7}\text{ m})^2 = 10^{-6}$, onde r' e λ são valores típicos do raio atômico e do comprimento de onda da radiação. Se as regras de seleção impedem um átomo de se desexcitar por emissão de uma radiação dipolar elétrica, ele se desexcita quase sempre por colisão com um outro átomo, uma vez que esse processo ainda é muito mais rápido do que a emissão de uma radiação dipolar magnética ou quadrupolar elétrica.

Para um núcleo, os mesmos fatores desfavorecem as taxas de transição para radiações dipolar magnética e quadrupolar elétrica, mas seus valores não são tão pequenos; $(v/c)^2 \sim (10^{-1})^2 = 10^{-2}$; $(r'/\lambda)^2 \sim (10^{-14}\text{ m}/10^{-12}\text{ m})^2 = 10^{-4}$. Além disso, a barreira coulombiana mantém os núcleos suficientemente afastados desfavorecendo também uma desexcitação por colisão. Assim, se as regras de seleção impedem um núcleo, com vários MeV de energia de excitação, de emitir uma radiação dipolar elétrica, ele *precisa* esperar até que possa decair por emissão de alguma outra radiação eletromagnética (ou por um processo de conversão interna).

As taxas de transição para os diferentes tipos de radiação eletromagnética podem ser calculadas por extensão do método desenvolvido na seção 8-7. Como os cálculos são muito sensíveis a detalhes do comportamento dos núcleons nos estados envolvidos no decaimento e como os modelos nucleares só fornecem descrições aproximadas desse comportamento, não podemos esperar que os resultados dêem mais do que idéias de tendências gerais. A tabela 16-1 mostra as taxas de transição obtidas por Weisskopf a partir de cálculos baseados no *modelo de camadas* para um núcleo de raio $r' = 7$ F. O número inteiro L indica a *multipolaridade* das transições elétrica e magnética; ou seja, $L = 1$ corresponde a um dipolo, $L = 2$ a um quadrupolo, $L = 3$ a um octopolo, etc. Observe que para raios γ de 1 MeV, as taxas de transições magnéticas previstas são inferiores às das transições elétricas de mesmo L por fator $10^{-2} \sim (v/c)^2$. Nessa energia típica, as taxas previstas para os dois tipos de transição decrescem de um fator da ordem de $10^{-4} \sim (r'/\lambda)^2$, para cada aumento de 1 unidade em L. Observe também que as taxas de transições dipolares têm aproximadamente uma dependência tipo E^3 com a energia (ou ν^3 com a freqüência) do raio γ emitido. Essa dependência com a freqüência já foi vista anteriormente ao analisarmos as taxas de transição dipolares elétricas no caso atômico, (8-43). Como $(r'/\lambda)^2 \propto \nu^2 \propto E^2$, as taxas de transição quadrupolares variam aproximadamente com E^5 e as taxas de transição octopolares com E^7.

TABELA 16-1. Taxas de Transições de Decaimento γ (em s^{-1}) segundo o Modelo de Camadas para um Núcleo de Raio $r' = 7$ F

Transição	L	10 MeV	Energia dos Raios γ 1 MeV	0,1 MeV
Dipolo elét.	1	2×10^{18}	2×10^{15}	2×10^{12}
Dipolo mag.	1	2×10^{16}	2×10^{13}	2×10^{10}
Quadrupolo elét.	2	1×10^{16}	1×10^{11}	1×10^{6}
Quadrupolo mag.	2	1×10^{14}	1×10^{9}	1×10^{4}
Octopolo elét.	3	1×10^{13}	1×10^{6}	1×10^{-1}
Octopolo mag.	3	1×10^{11}	1×10^{4}	1×10^{-3}
Hexadecapolo elét.	4	1×10^{10}	1×10^{1}	1×10^{-8}
Hexadecapolo mag.	4	1×10^{8}	1×10^{-1}	1×10^{-10}

Os cálculos também mostram que as *regras de seleção do decaimento* γ são:
Para *transições elétricas*

$$|i_i - i_f| \leq L \leq i_i + i_f \qquad (\text{mas não } i_i = 0 \text{ para } i_f = 0)$$

A paridade nuclear muda se L é ímpar, (16-23)

e não muda se L é par.

Para *transições magnéticas*

$$|i_i - i_f| \leq L \leq i_i + i_f \qquad (\text{mas não } i_i = 0 \text{ para } i_f = 0)$$

A paridade nuclear muda se L é par, (16-24)

e não muda se L é ímpar.

Nestas expressões, i_i é o spin nuclear do estado inicial e i_f é o spin nuclear do estado final do núcleo que se desexcita. Naturalmente o decaimento dominante ocorrerá através da transição de maior taxa de transição. Devido à forte dependência em L da taxa de transição, segue-se que a transição dominante terá $L = |i_i - i_f|$. Se este valor de L for ímpar, ocorrerá uma transição elétrica quando as paridades dos estados inicial e final forem opostas; a transição será magnética quando esses estados tiverem a mesma paridade. Se esse valor de L for par, ocorrerá uma transição elétrica quando esses estados forem da mesma paridade; ela será magnética se as paridades forem opostas.

EXEMPLO 16-6

Use as informações contidas no esquema de decaimento da figura 16-19 para determinar os tipos de radiação emitidos pelo $^{18}A^{38}$ por ocasião dos decaimentos γ entre seus três estados de energia mais baixa.

No decaimento entre os estados de $i = 3$, paridade ímpar, e $i = 2$, paridade par, temos $|i_i - i_f| = 1 = L$. Como este valor é ímpar, e como a paridade nuclear se altera, a radiação é de dipolo elétrico.

No decaimento entre os estados de $i = 2$, paridade par, e $i = 0$, paridade par, temos $|i_i - i_f| = 2 = L$. Como este valor é par e como a paridade nuclear não se altera, a radiação é de quadrupolo elétrico. ▲

Aplicando os argumentos do exemplo 16-6 na direção contrária, informações sobre spins e paridades dos estados nucleares podem ser obtidas se os tipos de radiação emitidos nas transições entre esses estados são conhecidos. Os tipos de radiação podem ser identificados a partir de medidas aproximadas das taxas de transição (ou por medidas de conversão interna, como será explicado posteriormente). Como as taxas de transição são particularmente sensíveis ao comportamento dos núcleons no núcleo, medidas precisas dessas grandezas fornecem informações que são freqüentemente usadas para melhorar os modelos nucleares.

As partes das regras de seleção que relacionam L aos spins nucleares originam-se na conservação de momento angular durante o decaimento γ. O estudante poderá verificar esse fato com facilidade, se aceitar um resultado proveniente da eletrodinâmica quântica: um raio γ, emitido numa transição e de multipolaridade L, transporta L unidades de momento angular. (Como não é possível para um sistema de partículas ter momento monopolar elétrico oscilante, ou ter qualquer momento monopolar magnético, segue-se imediatamente desse resultado que não é possível produzir um raio γ com $L = 0$, ou mesmo um fóton com $L = 0$ qualquer que seja a região do espectro eletromagnético. Compreendemos assim por que todos os fótons precisam transportar pelo menos uma unidade de momento angular.)

As partes das regras de seleção que relacionam L às paridades nucleares se originam das propriedades de simetria dos elementos de matriz para as transições. No exemplo 8-6, vimos

que o elemento de matriz dipolar elétrico pode ser separado em componentes, o primeiro dos quais é

$$M \propto \int \psi_f^* x \psi_i \, d\tau \tag{16-25}$$

O fator x aparece devido à proporcionalidade com a componente x do momento dipolar elétrico. Cálculos mostram que a primeira componente do elemento de matriz quadrupolar elétrico é

$$M \propto \int \psi_f^* x^2 \psi_i \, d\tau \tag{16-26}$$

O fator x^2 é proporcional a uma das componentes do momento quadrupolar elétrico. (Existem geralmente mais de três componentes porque um quadrupolo é normalmente descrito através de um tensor.) Para o elemento de matriz dipolar magnético, a primeira componente resulta ser

$$M \propto \int \psi_f^* L_x \psi_i \, d\tau$$

onde L_x é a componente x do momento angular orbital. Este fator aparece porque ele é proporcional à componente x do momento dipolar magnético (se supusermos, a título de simplificação, que ele é puramente orbital). Como

$$L_x = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})_x = yp_z - zp_y = m(yv_z - zv_y) = m\left(y\frac{dz}{dt} - z\frac{dy}{dt}\right)$$

a componente do elemento de matriz dipolar magnético pode se escrever como

$$M \propto \int \psi_f^* \left(y\frac{dz}{dt} - z\frac{dy}{dt}\right) \psi_i \, d\tau \tag{16-27}$$

No final da seção 8-7, demonstramos que a integral dada por (16-25) se anula a menos que ψ_i e ψ_f tenham paridades opostas. Sugerimos ao estudante que demonstre, usando argumentos análogos, que as integrais dadas por (16-26) e (16-27) se anulam, a menos que ψ_i e ψ_f tenham a mesma paridade. Esses resultados constituem justamente as regras de seleção de paridades para as três transições que escolhemos como exemplo.

Em muitos decaimentos γ, vários grupos de elétrons monoenergéticos são emitidos simultaneamente com os raios γ. (Se existir também um decaimento β, esses grupos vão se superpor ao espectro contínuo de decaimento β.) As energias $\mathcal{E}$ desses elétrons se relacionam com a energia de decaimento E através da equação

$$\mathcal{E} = E - W \tag{16-28}$$

onde o W correspondente ao grupo dominante é igual à energia de ligação de um elétron de camada K do átomo envolvido no decaimento γ; da mesma forma, os W correspondentes aos demais grupos são iguais às energias de ligação de elétrons das camadas L, M, etc. Este processo é denominado *conversão interna*. Ele consiste numa transferência direta de energia, por intermédio da interação eletromagnética, entre o núcleo num de seus estados excitados e um dos elétrons de seu átomo. O núcleo decai então para um estado menos excitado, sem emitir uma radiação γ. Entretanto, o decaimento é ainda eletromagnético, pois depende de uma interação entre o elétron e as componentes longitudinais do campo elétrico produzido pelo momento mul-

tipolar oscilante do núcleo. As componentes transversais são responsáveis pelo decaimento γ (veja o Apêndice B).

A figura 16-20 apresenta os valores calculados dos *coeficientes* α_K *de conversão interna* da camada K para o átomo de ^{40}Zr. Esses coeficientes representam a razão entre a probabilidade de que um elétron K seja emitido e a probabilidade de que um raio γ seja emitido. Os cálculos devem ser bastante precisos porque fatores envolvendo propriedades nucleares não muito conhecidas se cancelam nessa razão. Como a probabilidade de ocorrência de conversão interna aumenta rapidamente à medida que os valores da autofunção do elétron atômico se tornam importantes na região ocupada pelo núcleo, α_K aumenta rapidamente à medida que Z cresce, pois isso acarreta um aumento da atração coulombiana. Pela mesma razão, para um dado Z e E a quantidade α_K é normalmente maior do que a quantidade α_L. Além disso, nessas circunstâncias, a quantidade α_K/α_L depende fortemente do valor de L da radiação γ e do fato dela ser elétrica ou magnética. Medidas precisas de α_K/α_L, que são aliás relativamente fáceis de serem feitas, constituem assim um excelente método de identificação do tipo da transição e, conseqüentemente, de determinação dos spins e paridades relativos dos estados nucleares envolvidos.

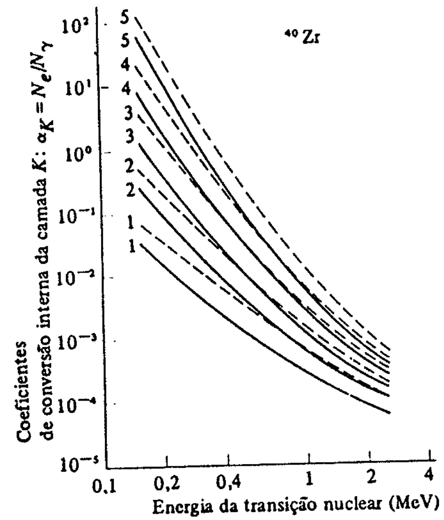


FIGURA 16-20. Coeficientes de conversão interna da camada K para o ^{40}Zr. As curvas contínuas correspondem às transições elétricas e as tracejadas correspondem às transições magnéticas. Os números se referem à multipolaridade L.

A conversão interna não compete com a emissão de raio γ no sentido de que um processo inibe o outro. Estes processos são alternativas independentes e assim a taxa total R_t para transições entre os estados nucleares inicial e final é a soma

$$R_t = R + R_{ci} \qquad (16\text{-}29)$$

onde R e R_{ci} são respectivamente as taxas de transição para emissão γ e para conversão interna. Ela também pode ser escrita sob a forma

$$R_t = R + \alpha_t R = R(1 + \alpha_t)$$

onde $\alpha_t = \alpha_K + \alpha_L + \alpha_M + \cdots$ é o coeficiente de conversão interna total. Se o estado inicial só pode decair em um único estado final, como é normalmente o caso de decaimentos relativos a grandes vidas-médias, a expressão (16-4) se escreve

$$T = \frac{1}{R_t} = \frac{1}{R(1 + \alpha_t)} \qquad (16\text{-}30)$$

Os valores experimentais da vida-média T podem então ser usados para obter a taxa de transição R, uma vez que α_t pode ser calculado com precisão.

A figura 16-21 apresenta uma comparação entre as taxas de transição assim obtidas e as predições do modelo de camadas, correspondentes a um grupo de transições que foram identificadas como hexadecapolares magnéticas ($L = 4$, com troca de paridades). A concordância é patente. Uma inspeção do diagrama do modelo de camadas apresentado na figura 15-18 mostrará que todas essas transições ocorrem entre estados bastante próximos daqueles que são preenchidos nos números mágicos. Essa situação corresponde ao caso onde melhor se aplica o modelo. Para outras transições, as predições do modelo de camadas não se ajustam bem com as medidas. As predições do modelo coletivo podem ser entretanto usadas com sucesso nesses casos, pois esse modelo pode descrever com precisão as oscilações complicadas das distribuições de cargas ou de correntes que são responsáveis pela emissão de radiação elétrica ou magnética.

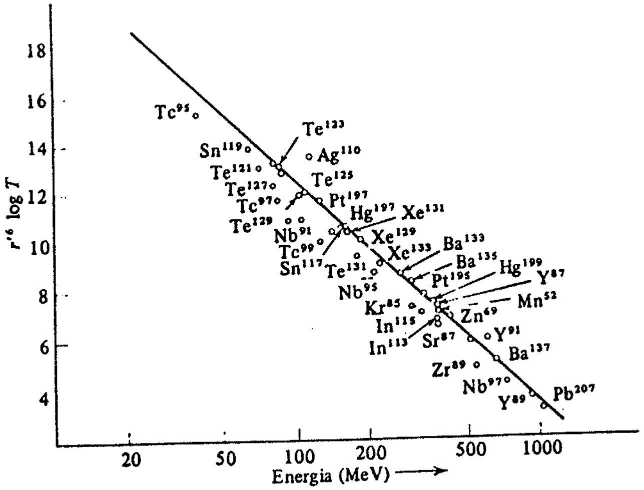


FIGURA 16-21. Valores de vida-média para um grupo de transições via decaimento γ haxadecapolares magnéticas. O produto entre o logaritmo decimal de T (em segundos) pela sexta potência do raio nuclear r' (em F) é traçado em função da energia do raio γ (em keV). Os pontos são os dados experimentais e a linha reta é a predição do modelo de camadas.

A vida-média de um estado excitado é freqüentemente expressa em termos de sua largura. De acordo com o princípio de incerteza energia-tempo, se um núcleo médio sobrevive num estado excitado por um intervalo de tempo igual à vida-média T desse estado, então a incerteza so-

bre sua energia é da ordem de Γ, onde Γ satisfaz aproximadamente à relação

$$\Gamma = \frac{\hbar}{T} \tag{16-31}$$

Dessa forma, segue-se que os estados excitados não têm uma energia perfeitamente definida, pois suas energias se distribuem sobre um intervalo de *largura* Γ. Um tratamento mais aprofundado mostra que, na verdade, (16-31) é satisfeita exatamente, à condição que Γ seja a largura a meia altura da distribuição de energia do estado indicado na figura 16-22.

Estimemos agora o valor dessa largura para um estado instável por decaimento γ e tendo uma vida-média típica de $T \sim 10^{-10}$ s. Encontramos que

$$\Gamma = \frac{\hbar}{T} \sim \frac{10^{-15}\ \text{eV-s}}{10^{-10}\ \text{s}} = 10^{-5}\ \text{eV}$$

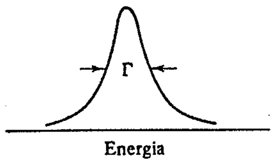


FIGURA 16-22. A largura Γ de um estado excitado. Uma expressão matemática para a curva apresentada nessa figura é dada em (16-32).

Vemos então que, em comparação com uma energia de $E = 1$ MeV, típica para esses estados, a largura Γ é extremamente pequena. Na realidade, o valor tão pequeno da razão

$$\frac{\Gamma}{E} \sim \frac{10^{-5}\ \text{eV}}{10^{6}\ \text{eV}} = 10^{-11}$$

explica por que desprezamos até agora as larguras dos estados excitados de baixa energia nos decaimentos radioativos. Quando considerarmos estados excitados de alta energia em reações nucleares, veremos que alguns destes possuem larguras relativamente importantes e não podem ser desprezadas.

16-6 O EFEITO MÖSSBAUER

Em 1958 um estudante de pós-graduação chamado Mössbauer fez uma descoberta que permitiu o uso de razões extremamente pequenas entre a largura e a energia dos primeiros estados excitados como um espectrômetro de energia de altíssima resolução. A idéia básica do *efeito Mössbauer* é ilustrada na figura 16-23. Um núcleo emissor que se encontra em um estado excitado efetua uma transição para o seu estado fundamental, emitindo um raio γ. Esse raio γ é absorvido em seguida por um núcleo, não excitado, do mesmo tipo que o primeiro, que efetua uma transição para um estado excitado idêntico àquele em que se encontrava o núcleo emissor. As potencialidades como espectrômetro de energia se tornam evidentes quando percebemos que mudanças na energia da fonte, da energia do absorvente ou da energia do raio γ em vôo destruirão a absorção "ressonante" – mesmo se as variações de energia forem apenas de algumas partes em 10^{11}! Durante vários anos os físicos tentaram usar essas potencialidades, mas com muito pouco sucesso. O problema principal relacionava-se com o recuo do núcleo durante a emissão assim como durante a absorção do raio γ, como veremos no exemplo abaixo.

EXEMPLO 16-7

Nas experiências de absorção ressonante originais de Mössbauer, usavam-se raios γ emitidos nas transições entre o primeiro estado excitado (0,129 MeV) e o estado fundamental do $^{77}\text{Ir}^{191}$. (a) Considere o recuo do núcleo por ocasião da emissão do raio γ e determine o decréscimo na energia do raio γ devido à energia cinética do recuo nuclear. (b) Compare então essa variação de energia com a largura do primeiro estado excitado do $^{77}\text{Ir}^{191}$, que tem uma vida-média de $T = 1{,}4 \times 10^{-10}$ s.

(a) Uma vez que o momento linear total do núcleo emissor é zero antes da emissão do raio γ, o módulo do momento de recuo nuclear p_n após essa emissão precisa ser igual ao módulo do momento p_γ transportado pelo raio γ emitido. Como a massa nuclear M do núcleo é elevada, a velocidade de recuo nuclear é baixa o que nos permite usar a expressão clássica

$$p_n = \sqrt{2MK}$$

para relacionar p_n com a energia cinética de recuo nuclear K. O momento linear de raio γ, p_γ, é relacionado com a sua energia E pela expressão relativística

$$p_\gamma = \frac{E}{e}$$

Temos então que

$$p_\gamma = \frac{E}{c} = p_n = \sqrt{2MK}$$

ou

$$\frac{E^2}{c^2} = 2MK$$

$$K = \frac{E^2}{2Mc^2}$$

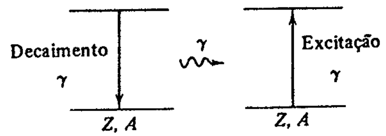


FIGURA 16-23. A absorção ressonante, base do efeito Mossbauer.

Como a soma da energia E do raio γ com a energia de recuo nuclear K precisa ser igual à energia disponível no decaimento γ (igual a 0,129 MeV, energia do primeiro estado excitado), vemos que E é inferior à energia do primeiro estado excitado de uma quantidade igual a K. Este é o decréscimo ΔE na energia do raio γ devido ao recuo nuclear:

$$\Delta E = -K = -\frac{E^2}{2Mc^2}$$

Como o valor de M é elevado, ΔE é bastante pequeno comparado com E. Podemos estimar o valor de ΔE fazendo $E = 0{,}129$ MeV e usando a relação $uc^2 = 931$ MeV para exprimir em MeV a energia correspondente à massa de repouso do núcleo:

$$\Delta E \simeq -\frac{(0{,}129)^2 \text{ MeV}^2}{2 \times 191 \times 931 \text{ MeV}} = -4{,}7 \times 10^{-8} \text{ MeV}$$

$$= -4{,}7 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

O mesmo resultado pode ser obtido considerando-se o raio γ como emitido por uma fonte móvel, o núcleo que recua, utilizando-se a fórmula do efeito Doppler longitudinal do exemplo 2-7 para calcular o decréscimo de sua freqüência ou de sua energia.

(b) Se a vida-média do primeiro estado excitado do $^{77}Ir^{191}$ for $T = 1{,}4 \times 10^{-10}$ s, sua largura será

$$\Gamma = \frac{\hbar}{T} = \frac{6{,}6 \times 10^{-16} \text{ eV-s}}{1{,}4 \times 10^{-10}\text{s}} = 4{,}7 \times 10^{-6} \text{ eV}$$

Fica então claro que o raio γ emitido durante o decaimento do primeiro estado excitado do núcleo emissor $^{77}Ir^{191}$ não pode excitar um núcleo absorvente $^{77}Ir^{191}$, inicialmente no estado fundamental, ao seu primeiro estado excitado. O decréscimo da energia do raio γ devido ao recuo nuclear é 10^4 vezes maior do que a largura do estado que se deseja formar. Dessa forma, a energia do raio γ se encontra completamente fora de ressonância e a absorção ressonante é destruída. (Se houver de fato uma absorção, haveria na verdade duas origens para o decréscimo total de recuo; uma devido ao recuo do núcleo emissor e outra devido ao recuo do núcleo absorvente. Haveria também duas origens para a largura total da ressonância, uma devido à largura do estado emissor do raio γ e a outra devido à largura do estado que o absorve.) ▲

Mössbauer descobriu que era possível obter absorção ressonante se os núcleos emissor e absorvente se encontrassem em cristais cuja temperatura fosse suficientemente baixa. Em tais circunstâncias, os cristais podem recuar como um todo, sendo que os núcleos emissores e absorventes permanecem presos às suas posições na rede cristalina e não havendo excitação tipo vibrações da rede (fônons). Possuindo uma massa incomparavelmente maior do que o núcleo, o cristal transporta o momento de recuo necessário sem transportar uma quantidade significante de energia cinética. Mössbauer demonstrou a absorção ressonante da seguinte forma. Usando uma fonte e um absorsor de $^{77}Ir^{191}$ cristalino a uma temperatura de 88 K, ele fez com que a

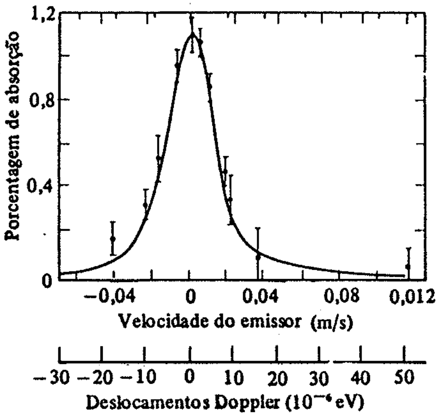


FIGURA 16-24. O efeito Mössbauer no $^{77}I^{191}$ a 88 K. Observe as velocidades extremamente baixas da fonte e as variações de Doppler resultantes, também extremamente baixas, que são suficientes para eliminar a absorção ressonante.

fonte oscilasse lentamente ao longo da linha entre a fonte e o absorvente. Este movimento produziu variações ou deslocamentos Doppler positivos e negativos na freqüência do raio γ, acarretando variações positivas e negativas extremamente pequenas na sua energia. Dessa forma, a energia do raio γ variava entre valores inferiores e superiores à energia da ressonância, que era de 0,129 MeV, correspondente à energia do primeiro estado excitado do $^{77}Ir^{191}$. A figura 16-24 mostra a curva de absorção obtida fazendo a energia do raio γ variar em torno da energia ressonante. Sua largura a meia altura é cerca de 10×10^{-6} eV. Este resultado concorda plenamente com a expectativa de que ele deveria ser o dobro da largura Γ dos dois estados nucleares envolvidos, uma vez que suas vidas-médias medidas fornecem $T = 1{,}4 \times 10^{-10}$ s, o que corresponde a $\Gamma = 4{,}7 \times 10^{-6}$ eV. Este acordo também mostra a validade de (16-31), usada para calcular Γ a partir de T, e, conseqüentemente, comprova o princípio de incerteza tempo-energia!

Mössbauer foi agraciado com o Prêmio Nobel em 1961, porque o efeito por ele descoberto conduziu por si só a uma enorme variedade de medidas de energia extremamente precisas. A maior parte dos usos correntes desse efeito lida com medidas de desdobramentos hiperfinos muito pequenos de níveis de energia nucleares (não atômicos), os quais são originários de interações entre os momentos nucleares dipolar magnético e quadrupolar elétrico com os campos elétrico e magnético presentes na região da rede cristalina ocupada pelo núcleo. As variações na energia da fonte e/ou do absorsor, causas do aparecimento dos desdobramentos, são determinadas em termos dos deslocamentos Doppler necessários para trazer de volta a ressonância. Assim, os físicos nucleares podem usar campos conhecidos para medirem os momentos; os físicos de estado sólido medem os campos nos casos onde os momentos são conhecidos e, mesmo se os momentos não são conhecidos, podem ainda aprender muito sobre como variam os campos quando a estrutura cristalina é alterada.

O efeito Mössbauer é também usado como um espectrômetro de energia para medir variações muito pequenas nas energias de raios γ devido a fenômenos de relatividade especial ou geral. Um exemplo disso é a verificação do deslocamento gravitacional para o vermelho, previsto pela relatividade geral para raios γ em um espectrômetro Mössbauer orientado verticalmente e possuindo 22,5 m de altura. A variação de energia é de apenas duas partes em 10^{15}; no entanto, este deslocamento foi medido com uma precisão melhor que 10% e concorda, dentro dessa precisão, com as predições da teoria da relatividade geral de Einstein. Espectrômetros Mössbauer também têm sido usados na verificação do deslocamento Doppler transverso da relatividade especial, assim como na verificação das predições dessa teoria a respeito do "paradoxo dos gêmeos".

16-7 REAÇÕES NUCLEARES

Deixaremos agora o decaimento nuclear para estudarmos as reações nucleares. Uma razão importante pela qual as reações nucleares são estudadas é que elas fornecem informações sobre os estados excitados do núcleo que suplementam aquelas fornecidas pelo decaimento nuclear. Outras razões importantes tornar-se-ão aparentes quando à fissão e a fusão nuclear forem discutidas nas seções subseqüentes. Em particular, o equilíbrio energético nas reações é estudado porque nos informa sobre as massas dos núcleos envolvidos nessas reações.

Em nosso tratamento da seção 15-4 referente ao balanço energético nas reações nucleares, já havíamos considerado a aplicação das leis de conservação da energia relativística total, do momento linear e da carga aos estados inicial e final de uma reação. A título de resumo, enumeraremos essas leis de conservação como também outras que se aplicam a qualquer reação, e então vamos usá-las num exemplo. *Em qualquer reação nuclear, as quantidades seguintes precisam ser conservadas*: (1) *a energia relativística total*, (2) *o momento linear*, (3) *o momento angular*, (4) *a carga*, (5) *a paridade* e (6) *o número de núcleons*. Em todas as reações que discutimos antes, o número de núcleons se conservou, isto é, o número total de núcleons existentes antes da reação é igual ao número total existente depois. Foi verificado que isso é verdade para qualquer reação nuclear. Não havíamos considerado na seção 15-4 a conservação do momento angular ou da paridade, porque essas quantidades não afetam o equilíbrio energético. Entretanto, afetam as taxas, ou as seções de choque dessas reações, como veremos um pouco mais adiante. É claro que o momento angular precisa ser conservado em uma reação nuclear. A paridade é conservada porque a interação existente em uma reação nuclear é a interação nuclear forte, que conserva a paridade, e não a interação decaimento β fraca, que não conserva a paridade.

EXEMPLO 16-8

Quando prótons de 50 MeV, no feixe externo de um cíclotron, chocam-se com um alvo de berílio, verifica-se que um grande número de nêutrons de alta energia é emitido pelo alvo. Os nêutrons de maior energia, 48,1 MeV, são emitidos na mesma direção dos prótons incidentes. Com o intuito de aumentar o número de nêutrons produzidos para que sejam mais facilmente usados em outras experiências, decidiu-se colocar o alvo de berílio dentro do cíclotron onde ele será bombardeado pelo feixe interno cujo fluxo é muito mais intenso que o externo. Nessa geometria verifica-se que os nêutrons produzidos a 30° com relação ao feixe de prótons terão um caminho desimpedido em direção às partes externas do cíclotron. (a) Use as leis de conservação para encontrar o núcleo residual correspondente à reação na qual um próton ${}^1H^1$ é a partícula incidente, um nêutron ${}^0n^1$ é a partícula emitida e o ${}^4Be^9$ é o núcleo alvo. (b) Aplique então as leis de conservação para predizer a energia máxima dos nêutrons produzidos a 30° em relação à direção dos prótons de 50,0 MeV incidentes.

(a) A reação é

$$ {}^1H^1 + {}^4Be^9 \to {}^ZX^A + {}^0n^1 $$

onde ${}^ZX^A$ representa o núcleo residual deconhecido. A conservação da carga implica que a soma dos valores de Z contidos no primeiro membro da fórmula da reação seja igual à soma dos valores de Z no segundo membro. Isto é

$$ 1 + 4 = Z + 0 $$

ou

$$ Z = 5 $$

A conservação do número de núcleons implica que a soma dos valores de A no primeiro membro seja igual à soma dos valores de A no segundo membro. Assim,

$$ 1 + 9 = A + 1 $$

ou

$$ A = 9 $$

Dessa forma, identificamos o núcleo residual como sendo o ${}^5B^9$ e a reação como sendo

$$ {}^1H^1 + {}^4Be^9 \to {}^5B^9 + {}^0n^1 $$

(b) Para calcular as energias dos nêutrons emitidos sob diferentes ângulos, usaremos a conservação da energia relativística total e do momento linear, combinadas sob forma da fórmula do valor de Q dada por (15-16).

$$ Q = K_b\left(1 + \frac{m_b}{m_B}\right) - K_a\left(1 - \frac{m_a}{m_B}\right) - \frac{2}{m_B}(K_aK_bm_am_b)^{1/2}\cos\theta $$

onde K_a e m_a representam a energia cinética e a massa do próton, K_b e m_b são a energia cinética e a massa do nêutron, m_B é a massa do ${}^5B^9$ e θ é o ângulo de emissão do nêutron com relação à direção do próton incidente. Como estamos apenas preocupados com a maior energia dos nêutrons emitidos, o valor de Q sempre corresponde a uma situação na qual o núcleo residual é produzido no seu estado fundamental.

Determinaremos inicialmente o valor de Q fazendo $K_a = 50{,}0$, $K_b = 48{,}1$ e $\theta = 0$, onde o MeV foi usado como unidade de energia. Como dentro de uma excelente aproximação podemos considerar $m_a/m_B = m_b/m_B = 1/9$, temos que

$$ Q = 48{,}1 \times \frac{10}{9} - 50{,}0 \times \frac{8}{9} - 2\sqrt{50{,}0 \times 48{,}1 \times \frac{1}{9} \times \frac{1}{9}} $$

$$ = 53{,}4 - 44{,}4 - 10{,}9 = -1{,}9 $$

ou

$$ Q = -1{,}9 \text{ MeV} $$

Observe que Q é justamente igual a $K_b - K_a$. Entretanto isso somente é verdade quando $m_a = m_b$, $\theta = 0$ e quando $|Q|$ é pequeno em relação a K_a.

Conhecendo-se o valor de Q, determinaremos K_b para $\theta = 30°$, utilizando novamente (15-16). Temos então, uma vez que $\cos 30° = 0{,}866$,

$$ -1{,}9 = K_b \times \frac{10}{9} - 50{,}0 \times \frac{8}{9} - \frac{2}{9}\sqrt{50{,}0} \times 0{,}866\sqrt{K_b} $$

equação que pode ser escrita sob a forma

$$ 1{,}11(\sqrt{K_b})^2 - 1{,}36\sqrt{K_b} - 42{,}5 = 0 $$

para facilitar o emprego da conhecida fórmula que fornece as soluções de uma equação do 2º grau cuja incógnita é $\sqrt{K_b}$. Assim,

$$ \sqrt{K_b} = \frac{1{,}36 \pm \sqrt{(1{,}36)^2 + 4 \times 1{,}11 \times 42{,}5}}{2 \times 1{,}11} = \frac{1{,}36 \pm 13{,}79}{2{,}22} $$

A equação não é quadrática em K_b e possui apenas uma solução aceitável, a qual é obtida considerando-se sinal positivo. Usando esse sinal obtemos

$$ \sqrt{K_b} = 6{,}82 $$

ou

$$ K_b = 46{,}5 $$

e a energia máxima dos nêutrons produzidos a 30° será

$$ K_b = 46{,}5 \text{ MeV} $$

O assunto de reações nucleares é bastante vasto porque existem muitos tipos diferentes de reações. Com efeito, qualquer núcleo estável pode ser projétil ou alvo e uma grande variedade de núcleos, estáveis ou instáveis, podem ser produzidos numa reação. No caso de reações em que o projétil é um núcleo leve, o núcleo de recuo será tipicamente estável se a reação não alterar muito a razão Z/A existente no núcleo alvo ao transformá-lo em núcleo residual. Como exemplo de reações que freqüentemente conduzem à formação de núcleos residuais estáveis temos as reações (d, α), onde a notação significa que um dêuteron, ${}^1H^2$, é a partícula incidente e uma partícula α, ${}^2He^4$, é a partícula emitida. Se a reação produz um decréscimo significativo na razão Z/A do núcleo residual, este é usualmente radioativo e decai por emissão eletrônica a fim de aumentar a sua razão Z/A, trazendo-a de volta para um valor estável. Como exemplo de razões que fre-

qüentemente conduzem a um núcleo residual emissor de elétron temos as (n, p), nas quais o nêutron $^0n^1$ é a partícula incidente e o próton $^1H^1$ a partícula emitida. Reações do tipo (p, n) freqüentemente conduzem a núcleos residuais radioativos que são emissores de pósitron ou captores de elétrons, uma vez que essas reações aumentam a razão Z/A do núcleo residual além do valor estável que essa razão tem para o núcleo alvo. Assim, os reatores nucleares, que produzem fluxos intensos de núcleons, são usualmente empregados para produzir núcleos radioativos para serem usados em medicina com fins de diagnósticos; se os núcleos formados são emissores de elétrons, são usados em outras áreas como "traçadores". Os cíclotrons, máquinas aceleradoras que produzem fluxos intensos de prótons ou de outras partículas mais ionizadas, são habitualmente empregados na produção de traçadores radioativos emissores de pósitron ou captores de elétrons.

Apresentaremos nesta seção exemplos dos tipos mais importantes de reações nucleares. Isto será feito através de uma discussão sobre os processos que podem ocorrer quando um próton de 50 MeV, de um feixe de um cíclotron, incide sobre um núcleo alvo, de características médias, que se encontra numa folha atravessada pelo feixe. Descreveremos o que acontece *durante* esses processos e não apenas sobre as situações existentes antes e depois, como fizemos em nossas considerações anteriores a respeito do equilíbrio massa-energia nas reações nucleares.

Faremos inicialmente um rápido resumo dos processos que podem ocorrer. O próton 50 MeV será desviado de sua trajetória pelo núcleo alvo graças ao *potencial coulombiano*, a menos que a sua direção inicial passe aproximadamente pelo centro desse núcleo. Ele pode ser também espalhado pelo *potencial nuclear*, caso ele se aproxime suficientemente do núcleo para sentir esse potencial. Se o próton penetrar no núcleo, provavelmente colidirá com um de seus núcleons. Tanto ele quanto o núcleon atingido poderão escapar imediatamente através da chamada *interação direta* liberando a maior parte da energia trazida pelo próton (como na reação tratada no exemplo 16-8). Entretanto, pelo menos um desses núcleons será provavelmente refletido de volta para o interior do núcleo devido à variação do potencial nuclear na superfície do núcleo, graças a um processo análogo à reflexão da luz ao atravessar uma variação do índice de refração no meio onde se propaga. (Veja a discussão relacionada com (6-53).) Este núcleon colidirá com um outro núcleon e cada um deles provocará outras colisões, etc., formando-se uma cascata de núcleons. Durante um intervalo de tempo relativamente longo, a energia transferida ao núcleo é distribuída entre muitos núcleons excitados no então chamado *núcleo composto*. Nessas circunstâncias, nenhum núcleon pode escapar pois tem energia inferior aos ~8 MeV de energia de ligação que os prende ao potencial nuclear. Após algum tempo, flutuações nessa distribuição de energia farão com que a fuga de um dos núcleons seja energeticamente possível. Isto efetivamente ocorrerá se a reflexão interna na superfície nuclear não o obrigar a esperar por uma outra flutuação. Eventualmente, vários núcleons são "evaporados" dessa maneira e suas energias de ligação são os principais responsáveis pela remoção da maior parte da energia de excitação do núcleo composto. É fácil compreender que a emissão de nêutrons é favorecida nesse processo, pois para eles não existe uma barreira coulombiana. Quando a energia de excitação é inferior à energia de ligação de nêutrons, processos relativamente lentos de decaimento γ passam a ser importantes, permitindo ao sistema se desexcitar finalmente em direção ao seu estado fundamental.

Iniciaremos uma discussão mais detalhada desses processos salientando que o comprimento de onda de de Broglie, relativo a um próton de 50 MeV movendo-se no interior de um potencial nuclear cuja profundidade é de 50 MeV, é aproximadamente igual a 3 F, e que o alcance das forças nucleares é um pouco menor que esse valor. Como ambos correspondem a cerca da terça parte de um diâmetro nuclear típico, em uma primeira aproximação podemos pensar que o próton descreve uma trajetória relativamente bem definida, não interagindo à distância. O comportamento do próton se assemelha, então, a uma bola clássica de bilhar.

De uma forma mais restrita, essa aproximação também se aplica aos núcleons contra os quais o próton colide. Naturalmente, os aspectos ondulatórios dessas partículas implicarão em importantes correções a essa aproximação.

Como o *espalhamento coulombiano* já foi extensamente discutido no Capítulo 4 e no Apêndice D, pouca coisa há para se acrescentar aqui, exceto o comentário de que a seção de choque de espalhamento diferencial $d\sigma/d\Omega$ de (4-9), obtida a partir de teoria clássica de Rutherford referente ao espalhamento por um potencial coulombiano, é idêntica à $d\sigma/d\Omega$ obtida através da mecânica quântica utilizando-se esse mesmo potencial. Esta situação notável é apenas verdadeira para um potencial correspondendo a uma lei de força do tipo inverso do quadrado da distância, e a razão desse fato pode ser vista da seguinte maneira. A partir de uma análise dimensional, pode-se mostrar que, se a força exercida sobre uma partícula varia segundo r^n, então a probabilidade de espalhamento deve variar segundo h^{4+2n}. Para a lei do inverso do quadrado da distância $n = -2$, a probabilidade de espalhamento é independente do valor da constante de Planck h e isso implica que os cálculos da mecânica clássica e quântica apresentam os mesmos resultados.

A figura 16-25 mostra a probabilidade de espalhamento elástico (espalhamento sem perda de energia, exceto aquela correspondente ao recuo do núcleo residual), em função do ângulo de espalhamento θ, para um próton incidente de 50 MeV sobre um núcleo típico. Para pequenos ângulos de espalhamento, a seção de choque diferencial decresce rapidamente e sem oscilações à medida que θ aumenta, possuindo o comportamento em $1/\text{sen}^4(\theta/2)$ do espalhamento coulombiano ou de Rutherford. Tal comportamento se deve ao fato de que, para esses ângulos, o próton interage unicamente com o potencial coulombiano, passando suficientemente distante do potencial nuclear. Para ângulos de espalhamento grandes, a probabilidade de espalhamento apresenta uma estrutura de difração, superposta a uma função monótona decrescente. A razão e que os prótons espalhados sob esses ângulos se aproximam o suficiente do núcleo para sentir a borda abrupta do potencial nuclear. A estrutura de difração desse chamado *espalhamento do potencial nuclear* tem como origem as interferências entre a função de onda incidente e as várias partes da função de onda refletida pelas diferentes regiões do potencial nuclear.

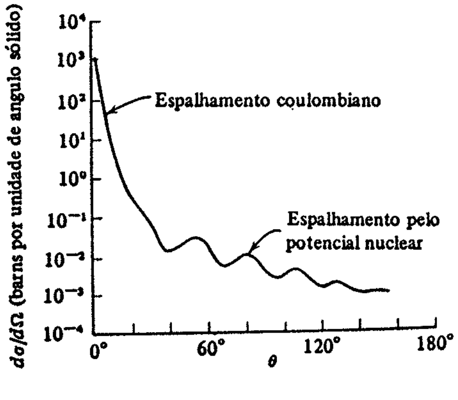


FIGURA 16-25. A seção de choque diferencial relativa ao espalhamento elástico de prótons de 50 MeV por um núcleo hipotético de propriedades típicas. A unidade de seção de choque é o barn; $1 \text{ bn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$.

A mecânica quântica pode ser usada na análise das medidas de espalhamento elástico para determinar o potencial nuclear que atua sobre o núcleon espalhado de alta energia. Encontrou-se que esse potencial é essencialmente o mesmo que o potencial do modelo de camadas que atua sobre o núcleon no estado fundamental do núcleo. Há, entretanto, uma diferença importante entre eles; o potencial que atua sobre o núcleon não ligado, chamado potencial do *modelo ótico*, é parcialmente *absorvente*. Essa absorção descreve a possibilidade de colisão entre o núcleon de alta energia e um núcleon do núcleo, absorvendo-o do feixe incidente. (Ele é absorvido no sentido de que não tem mais a mesma energia inicial, ou o mesmo comprimento de onda de de Broglie, e, assim, não pode haver mais interferências entre sua função de onda e a função de onda do núcleon incidente.) Caso o núcleon incidente seja suficientemente energético, as colisões são possíveis, uma vez que o princípio de exclusão não intervém com o seu efeito inibidor usual, pois tanto o núcleon incidente quanto o núcleon atingido podem saltar facilmente para estados desocupados. O núcleon incidente pode ser também espalhado pela parte não absorvente do potencial, a qual nos é mais familiar. (Isto é, ele pode também interagir com o núcleo considerado como um todo, interação essa representada pelo potencial atrativo usual, sem colidir individualmente com qualquer núcleon do núcleo.) O modelo ótico é essencialmente uma generalização do modelo de camadas, o que permite a descrição de núcleons de qualquer energia e não apenas a descrição daqueles ligados ao núcleo devido ao valor de suas energias.

Se a probabilidade de espalhamento é observada como uma função da energia da partícula incidente, muitos picos bastante largos são vistos algumas vezes em certas energias. Esses picos são manifestações das chamadas *ressonâncias de forma* ou *estados de partículas independentes*. Como os dois nomes dizem, eles podem ser interpretados de duas maneiras diferentes, a saber: (1) interferências construtivas entre a parte da função de onda incidente que foi espalhada pela região anterior da superfície nuclear e a parte que foi espalhada pela região posterior; (2) níveis de energia da partícula incidente no potencial nuclear. O primeiro ponto de vista é relacionado com aquele desenvolvido na nossa discussão sobre o efeito Ramsauer na seção 6-5; entretanto aqui veremos que o segundo ponto de vista é mais útil. Os picos são largos porque os estados de partícula independente também o são. Se estimarmos o tempo necessário para um núcleon de 50 MeV percorrer um diâmetro nuclear típico, encontraremos $T = D/v \sim 10^{-14}$ m/10^8 m-s^{-1} = 10^{-22}. Uma vez que esse tempo também caracteriza a duração do processo de espalhamento, ou da vida-média da partícula no estado de partícula independente, a largura Γ do estado é tipicamente $\Gamma = \hbar/T \sim 10^{-15}$ eV-s/10^{-22} s = 10^7 eV = 10 MeV. Observe que a largura de um estado de partícula independente de alta energia é cerca de 12 ordens de grandeza maior do que a largura típica de um estado instável de baixa energia, como aquele considerado no final da seção 16-5.

Reconsideramos agora as colisões entre o próton incidente e os núcleons do núcleo. Antes da colisão o momento linear do próton é praticamente paralelo à direção de propagação do feixe e seu módulo é muito maior do que o de qualquer núcleon do núcleo. A conservação do momento linear implica que, após a primeira colisão, os núcleons tendem a se deslocar em direções próximas à direção do feixe, sendo que este comportamento é particularmente verdadeiro para o caso em que o núcleon emitido transporte a maior parte do momento ou da energia inicial. Um núcleon de energia mais alta é o que mais tem chance de escapar às reflexões internas na superfície nuclear e de ser emitido em um processo que é chamado *interação direta*. Conserva-se nesse processo a seguinte tendência: partículas emitidas têm de se mover na direção geral do feixe incidente, embora haja um pouco de refração por ocasião de sua passagem através da superfície nuclear.

Na figura 16-26 é apresentado o espectro de prótons de alta energia emitidos num dado ângulo por um núcleo típico. O pico que corresponde à energia mais alta é produzido por prótons *espalhados elasticamente*. Estes prótons têm quase a mesma energia que os incidentes (uma pequena parte da energia foi absorvida devido ao recuo do núcleo residual) e foram espalhados pela ação dos potenciais de espalhamento coulombiano e nuclear. O grupo de alta energia seguinte corresponde aos prótons espalhados *inelasticamente* e tem sua origem nas interações diretas. Quando um próton é emitido para esse grupo, o núcleo residual é formado no seu primeiro estado excitado. Se o próton corresponde ao grupo de energia imediatamente inferior, aquele núcleo é formado no seu segundo estado excitado, etc. Assim, *o espectro de energia permite identificar imediatamente as posições dos estados do núcleo residual.*

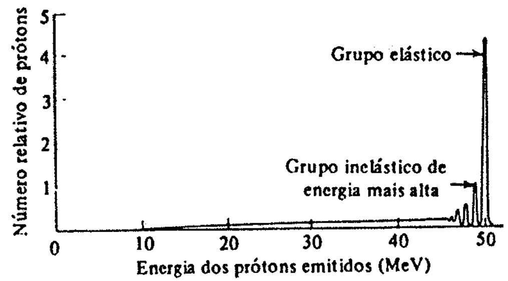


FIGURA 16-26. O espectro de energia de prótons emitidos a ângulos pequenos obtido após o bombardeio por prótons de 50 MeV sobre um núcleo hipotético de propriedades típicas. Os primeiros níveis de energia do núcleo residual correspondem aos grupos inelásticos de alta energia. Como estes níveis se sobrepõem para formar um *continuum*, o mesmo acontece com o espectro inelástico. O corte apresentado no espectro por volta de 10 MeV representa o efeito inibidor da reflexão interna e da barreira coulombiana sobre a fuga dos prótons.

A tendência geral para emissão sob ângulos pequenos apresentada pelos núcleons de altas energias provenientes das interações diretas, é mostrada na figura 16-27. A curva representa a seção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$ para os prótons correspondentes ao grupo de energia mais alta espalhado inelasticamente, apresentado na figura anterior. Também se encontra indicado nessa figura a tendência de $d\sigma/d\Omega$ ser desfavorecida em ângulos bastante pequenos, caso haja necessidade de se transferir momento angular orbital ao núcleo pelo próton incidente, devido ao fato de que o momento angular de spin do estado excitado do núcleo residual é diferente daquele do seu estado fundamental. Este comportamento pode ser melhor entendido através do argumento semiclássico ilustrado na figura 16-28. Basicamente, essa tendência reflete o fato de que é difícil para uma partícula – que experimenta apenas um ligeiro decréscimo no módulo de seu momento linear ao interagir com um alvo de raio limitado – transferir momento angular orbital ao alvo, a menos que haja uma variação significativa na direção de propagação.

Não se deve estranhar que o modelo baseado em bolas de bilhar, que prediz corretamente o comportamento geral da interação, falhe ao não prever as oscilações vistas na figura 16-27. A origem dessas oscilações se deve às interferências entre as componentes da função de onda do núcleon emitido e que são formadas nas diferentes regiões do núcleo. A estrutura da seção de choque diferencial do grupo inelástico pode ser analisada com vistas à obtenção de informações sobre o spin nuclear e sobre a paridade do estado do núcleo residual excitado. Os métodos utilizados nessas análises são muito complicados para serem tratados aqui, mas pode-se afirmar que também confirmam que a *paridade é conservada na interação nuclear.*

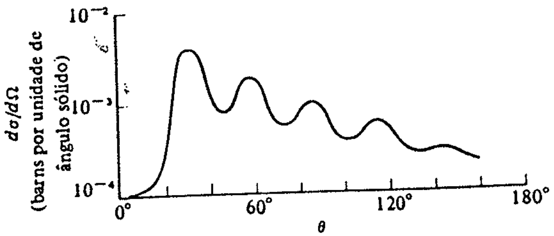


FIGURA 16-27. Seção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$ do grupo de energia mais alta correspondente ao espalhamento inelástico de prótons de 50 MeV por um núcleo hipotético de propriedades típicas. A tendência para emissão segundo os ângulos dianteiros é uma característica dos processos de interação direta; entretanto pode haver forte decréscimo de $d\sigma/d\Omega$ para os ângulos muito pequenos se houver transferência de momento angular orbital ao núcleo alvo durante a reação. No caso representado por essa figura, $d\sigma/d\Omega$ corresponde a uma reação na qual o estado excitado do núcleo residual possui uma unidade de momento angular orbital a mais que o estado fundamental.

Embora a probabilidade de que o próton incidente colida com um núcleon ao atravessar o núcleo seja da ordem de 90%, em apenas 10% desses eventos haverá um núcleon emitido devido a uma interação direta. O mais comum é que o próton e o núcleon atingido sejam ambos capturados pelo núcleo através de reflexões internas. Apenas em cerca de 1% dos casos essas duas partículas conseguem escapar; se seus momentos lineares puderem então ser medidos, uma informação preciosa pode ser obtida a respeito do momento inicial possuindo assim o núcleon atingido no interior do núcleo (é necessário para tanto aplicar correções devido à refração e à absorção do próton ao deixar o potencial ótico nuclear). Tal técnica tornou-se recentemente uma área importante de pesquisa em física nuclear.

O tempo necessário para a primeira colisão é $\sim 10^{-22}$ s, uma vez que, nesse lapso, um núcleon de velocidade típica percorre uma distância igual a um diâmetro nuclear típico. As etapas subseqüentes na cascata de colisões ocorrem em intervalos de tempo dessa mesma ordem de grandeza. Nas primeiras duas ou três etapas, há possibilidade de que um dos núcleons participantes dessas colisões escape; no entanto, essa possibilidade diminui rapidamente porque as interações entre elas conduzem a uma repartição de energia. As reflexões internas no potencial nuclear tornam-se cada vez mais prováveis à medida que a energia de cada núcleon decresce e rapidamente uma inibição ainda maior aparece pois as energias de excitação dos núcleons tornam-se inferiores às respectivas energias de ligação. Após completadas talvez umas 10 etapas da cascata, o que ocorre em $\sim 10^{-21}$ s, a energia se distribui sobre a totalidade dos núcleons do núcleo. Nenhum desses núcleons tem energia suficiente para escapar; ao contrário, eles trocam mutuamente suas energias num processo análogo ao equilíbrio térmico. Este sistema em equilíbrio é chamado *núcleo composto*.

Como esse sistema não contém um número muito grande de partículas ($A \sim 100$), flutuações importantes na repartição de energia podem ocorrer ocasionalmente. Se acontecer que algum núcleon acumule cerca de 10 vezes mais energia do que normalmente possui, ele terá o equivalente de sua energia de ligação e poderá tentar escapar. Uma duração típica desse processo é 10^{-16} s e, em geral, ele não é completado pois o núcleon é refletido internamente na superfície. Eventualmente, porém, o núcleon conseguirá escapar, levando consigo uma energia ligeiramente superior a sua energia de ligação. O tempo médio decorrido até esse momento é da ordem de 10^{-16} s. Após a fuga de diversos núcleons, não haverá energia de excitação sufi-

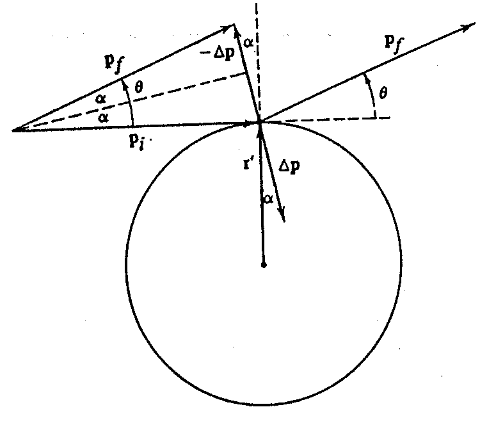


FIGURA 16-28. O diagrama acima ilustra a relação entre os momentos angulares linear e orbital transferidos num espalhamento inelástico ao núcleo alvo via interação direta e que o leva ao primeiro estado excitado. (Observe que os núcleos alvo e residual são os mesmos, nessa colisão.) O momento linear do núcleo incidente é $\mathbf{p}_i$ e após a colisão é $\mathbf{p}_f$. O ângulo entre esses dois vetores define o ângulo de emissão θ. Supondo que, após a colisão, o núcleo residual seja deixado em um estado de baixa energia de excitação, a energia cinética do núcleo emitido será aproximadamente igual ao do núcleo incidente e, conseqüentemente, $p_f \simeq p_i \simeq p$. Vemos, dessa forma, que o momento $\Delta\mathbf{p} = \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f$ é transferido ao núcleo residual essencialmente porque a direção de $\mathbf{p}_f$ difere da direção de $\mathbf{p}_i$. No diagrama foi considerada uma colisão tangencial porque é neste caso que a transferência de momento angular é a mais eficiente. O momento angular transferido $\Delta\mathbf{L}$ é então dado por $\Delta\mathbf{L} = \mathbf{r}' \times \Delta\mathbf{p}$, onde r' é o raio do núcleo alvo. Como nas interações diretas o ângulo $\alpha = \theta/2$ entre $\mathbf{r}'$ e $\Delta\mathbf{p}$ tende a ser pequeno, temos $\Delta L = r' \, \Delta p$ sen $\alpha \simeq r' \, \Delta p\alpha$. A figura mostra que $\Delta p \simeq 2p_i\alpha \simeq 2p\alpha$, o que conduz a $\Delta L \simeq 2r' \, p\alpha^2$. Para o caso em que apenas uma unidade de momento angular é fornecida ao núcleo alvo,

$$\Delta L = \sqrt{1(1+1)}\,\hbar = 1{,}4\,\hbar$$

Dessa forma $\alpha^2 \simeq 1{,}4\,\hbar/2r'\,p = 1{,}4\,\hbar/2r'\,(h/\lambda) = 1{,}4/4\pi(r'/\lambda)$, onde λ é o comprimento de de Broglie do próton. Como é discutido no texto, $r'/\lambda \simeq 5/3$ para um próton de 50 MeV movendo-se através de um potencial de 50 MeV de profundidade em um núcleo de raio típico igual a 5 F. Com estes valores,

$$\alpha^2 \simeq 1{,}4/4\pi(5/3) \simeq 6 \times 10^{-2}$$

ou seja, $\alpha \simeq 2{,}5 \times 10^{-1}$ rad $\simeq 15°$. Conseqüentemente, para a transferência de uma unidade de momento angular, o ângulo de emissão θ que esse cálculo semiclássico prediz é $\theta = 2\alpha \simeq 30°$. Para ângulos muito menores do que este, a reação não seria possível. Com o mesmo raciocínio pode-se concluir que se a colisão envolve a transferência de momentos angulares orbitais maiores, necessários devido à diferença entre o spin do estado fundamental e o spin dos primeiros estados excitados do núcleo residual, maiores também serão os ângulos de emissão envolvidos.

ciente para ceder os ~ 8 MeV necessários para a emissão de um outro núcleon. Então, como já foi mencionado, o decaimento γ é o processo utilizado para dissipar os últimos poucos MeV de energia de excitação. Entre as partículas que são liberadas por ocasião dessas flutuações, os nêutrons são bastante favorecidos por não terem que atravessar uma barreira coulombiana.

Em un núcleo composto, a energia de excitação é repartida entre muitas partículas. Os estados excitados do núcleo são conseqüentemente chamados *estados de muitas partículas*. Em contraste com os estados de partícula independente, que são muito largos, os estados de muitas partículas são bastante estreitos. Como o núcleo composto necessita de $T \sim 10^{-15}$ s, para decair por emissão de nêutron, a largura Γ típica de um desses estados é

$$\Gamma = \hbar/T \sim 10^{-15} \text{ eV-s}/10^{-15} \text{ eV} = 1 \text{ eV}$$

Estes estados estreitos podem ser observados através da medida da probabilidade, em função da energia do núcleon incidente, de formação de um núcleo composto. Na prática, essa probabilidade é expressa em termos da seção de choque total, definida em (2-18). Com o aumento da energia de excitação, a separação entre os estados de muitas partículas decresce rapidamente, enquanto que suas larguras crescem; assim, torna-se mais fácil observá-las quando a energia do núcleon incidente é a menor possível. A figura 16-29 ilustra um exemplo de estados de muitas partículas, também chamado *ressonâncias do núcleo composto*, observados quando nêutrons de energia muito baixa incidem sobre um núcleo típico.

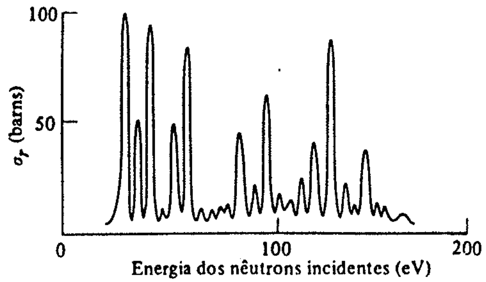


FIGURA 16-29. Seção de choque total para que um nêutron incidente de energia muito baixa produza qualquer reação outra que o espalhamento elástico por um núcleo de propriedades típicas. Os estados de muitas partículas do núcleo composto, cuja energia de excitação é da ordem de 8 MeV (correspondente à energia de ligação cedida ao núcleo pelo nêutron incidente), são perfeitamente visíveis nos resultados apresentados.

A forma de qualquer uma das seções de choque de ressonância ilustradas na figura 16-29 é descrita pela *fórmula de Breit Wigner*

$$\sigma_r(E) = \pi(\lambda/2\pi)^2 \frac{\Gamma_n \Gamma_r}{(E - E_i)^2 + \Gamma/4} \qquad (16\text{-}32)$$

onde a seção de choque total de reação $\sigma_r(E)$ é a seção de choque de formação de um núcleo composto que decai por qualquer processo outro que a emissão de um nêutron com a mesma energia que o incidente; E é a energia do nêutron incidente, e λ é o comprimento de onda de de Broglie correspondente; E_i é a energia de ressonância; Γ é a largura a meia altura da ressonância; Γ_n é Γ vezes a razão entre a probabilidade de decaimento do núcleo composto por emissão de um nêutron com a mesma energia que o incidente e a probabilidade total de decaimento por

todos os processos, Γ_r é análogo a Γ_n, onde a emissão do nêutron é substituída por um outro processo qualquer. A mesma fórmula (16-22), com Γ_n no lugar de Γ_r, fornece a seção de choque total de formação de um núcleo composto seguida de seu decaimento por emissão de um nêutron com a mesma energia que o incidente, ou seja, a seção de choque $\sigma_s(E)$ de espalhamento elástico via núcleo composto. Uma fórmula similar descreve a forma das ressonâncias de raios γ apresentadas nas figuras 16-22 e 16-24. Na realidade, a mesma forma básica é encontrada para as curvas de ressonância em qualquer tipo de movimento oscilatório ou ondulatório amortecido. O estudante já pode ter visto a derivação dessa expressão nos casos de um pêndulo amortecido ou de um circuito ressonante resistivo.

Um aspecto muito interessante de (16-32), particular ao caso de ressonâncias de nêutrons de baixa energia, é o fator $\pi(\lambda/2\pi)^2$, que determina o valor máximo possível das seções de choque totais de nêutron no pico da ressonância. Observe que esse fator não representa a área de círculo com o raio nuclear r' e sim a área de um círculo de raio igual ao comprimento de onda λ de de Broglie do nêutron dividido por 2π. Como $\lambda \gg r'$ para nêutrons de energia suficientemente baixa, a seção de choque total de espalhamento ou de reação no pico da ressonância pode ser muito maior do que a seção de choque geométrica $\pi r'^2$ do núcleo. Isto é possível porque o nêutron de baixa energia se comporta como uma onda e não como uma partícula clássica: nas circunstâncias de uma ressonância ele pode interagir com o núcleo alvo toda vez que o valor esperado de sua posição corresponda a uma distância do núcleo da ordem de $\lambda/2\pi$. Veremos mais adiante que essa propriedade é muito importante na operação de um reator nuclear.

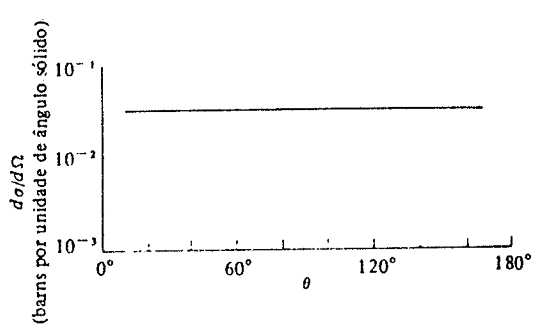


FIGURA 16-30. Seção de choque diferencial relativa à evaporação de nêutrons de baixa energia por um núcleo composto após o bombardeio de 50 MeV sobre um núcleo hipotético com propriedades típicas. A ausência de oscilações ou de uma direção privilegiada para a emissão de nêutrons deve-se essencialmente ao fato de que a emissão de partículas com energia muito baixa é feita com momento angular orbital nulo, sendo portanto isotrópica.

Uma outra característica do núcleo composto é que, por ter uma vida-média relativamente longa, ele se esquece dos detalhes ocorridos durante a sua formação. Por exemplo, como o momento linear original da partícula incidente se distribui entre diversas partículas que são excitadas no núcleo composto, a preferência para emissão de nêutrons em determinadas direções é drasticamente reduzida*. A figura 16-30 mostra um exemplo de seção de choque dife-

* Embora esquecendo detalhes da sua formação, o núcleo composto não esquece o momento angular total que é conservado durante a reação. Dessa forma, a direção do feixe continua sendo um eixo de simetria privilegiado, exceto nos casos em que o momento angular orbital antes e/ou após a reação é nulo (energias muito baixas). Ver também no Capítulo 17 a questão 3.

rencial isotrópica, característica da emissão de nêutrons de baixa energia produzidos em reações nucleares. Acredita-se que sejam nêutrons evaporados pelo núcleo composto.

EXEMPLO 16-9

A seção de choque diferencial referente à emissão a 40° do grupo de prótons de mais alta energia espalhado inelasticamente pelo $^{26}Fe^{54}$, quando bombardeado por prótons de 60 MeV, é $d\sigma/d\Omega = 1{,}3 \times 10^{-3}$ bn por unidade de ângulo sólido. Estes prótons deixam o núcleo residual $^{26}Fe^{54}$ no seu primeiro estado excitado a 1,42 MeV. Calcule quantos eventos por segundo são detectados numa experiência em que o detector de prótons espalhados inelasticamente possui uma área de 10^{-5} m² e se encontra a 10^{-1} m de uma folha de $^{26}Fe^{54}$ puro. A massa por unidade de área dessa folha é igual a 10^{-1} kg/m² e o feixe de prótons incidentes possui uma corrente igual a 10^{-7} A. (Em física nuclear, a unidade de área na medida das seções de choque é chamada *barn*, cujo símbolo é bn; 1 bn = 10^{-28} m².)

O número n de átomos (igual ao número de núcleos) contidos em uma unidade de área do alvo é dado pela massa por unidade de área do alvo dividida pela massa de um átomo de $^{26}Fe^{54}$. Como este é quase exatamente igual a 54 vezes a massa de um átomo de $^{1}H^{1}$, temos

$$n = \frac{10^{-1}\ \text{kg/m}^2}{54 \times 1{,}66 \times 10^{-27}\ \text{kg/núcleo}} = 1{,}1 \times 10^{24}\ \text{núcleos/m}^2$$

O ângulo sólido $d\Omega$ sob o qual o alvo vê o detector é a área deste dividida pelo quadrado da distância entre ambos:

$$d\Omega = \frac{10^{-5}\ \text{m}^2}{(10^{-1}\ \text{m})^2} = 10^{-3}\ \text{sr}$$

(A unidade do ângulo sólido é chamada *esteroradiano*, cujo símbolo é sr; 1 sr = ao ângulo sólido subtendido pela área de 1 m² de uma calota esférica de 1 m de raio.)

O produto da seção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$, correspondente aos eventos em questão, pelo ângulo sólido $d\Omega$ subtendido pelo detector fornece a área por núcleo que efetivamente participa na produção desses eventos. Esta área efetiva por núcleo $d\sigma$ é

$$d\sigma = 1{,}3 \times 10^{-3}\ \frac{\text{bn/sr}}{\text{núcleo}} \times 10^{-3}\ \text{sr} = 1{,}3 \times 10^{-6}\ \text{bn/núcleo} = 1{,}3 \times 10^{-34}\ \text{m}^2/\text{núcleo}$$

A área efetiva por núcleo $d\sigma$ multiplicada pelo número de núcleos por unidade de área n é igual à probabilidade de que o próton incidente produza o evento detectado. Esta probabilidade P é

$$P = d\sigma n = 1{,}3 \times 10^{-34}\ \text{m}^2/\text{núcleo} \times 1{,}1 \times 10^{24}\ \text{núcleos/m}^2 = 1{,}4 \times 10^{-10}\ ^{0}$$

Ou seja,

$$P = 1{,}4 \times 10^{-19}\ \text{evento/próton}$$

O número de prótons por segundo I no feixe incidente é dado pela carga transportada por segundo pelo feixe dividida pela carga correspondente a um próton;

$$I = \frac{10^{-7}\ \text{C/s}}{1{,}6 \times 10^{-19}\ \text{C/próton}} = 6{,}2 \times 10^{11}\ \text{próton/s}$$

Multiplicando finalmente o número de prótons por segundo I pela probabilidade P de que o próton produza o evento detectado, obteremos o número de eventos detectados por segundo:

$$dN = IP = 6{,}2 \times 10^{11}\ \text{próton/s} \times 1{,}4 \times 10^{-10}\ \text{evento/próton} = 87\ \text{eventos/s}$$

Observe que essa última relação pode ser escrita da seguinta forma

$$dN = IP = I\, d\sigma\, n = \frac{d\sigma}{d\Omega}\, In\, d\Omega$$

para tornar explícita a seção de choque diferencial definida em (4-8). ▲

16-8 ESTADOS EXCITADOS DOS NÚCLEOS

A figura 16-31 resume a informação obtida sobre os estados excitados do núcleo a partir do estudo dos decaimentos nucleares e das reações nucleares. O diagrama dos níveis de energia representa os estados de energia do núcleo como um todo e não dos núcleons isolados no nú-

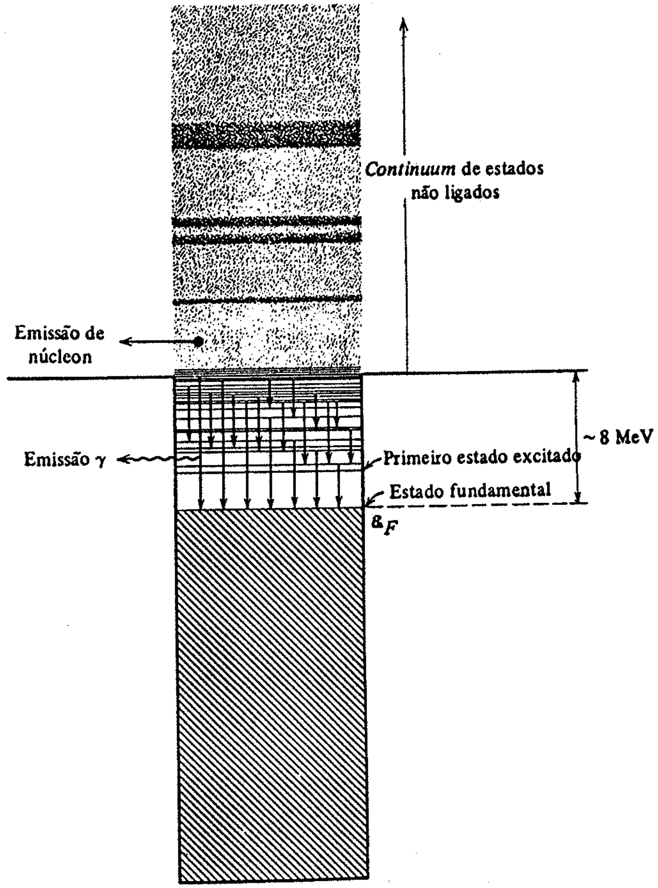


FIGURA 16-31. Uma visão panorâmica dos estados excitados de um núcleo típico.

cleo. Até uma energia de excitação de ~ 8 MeV, os estados se desexcitam via decaimento γ em direção ao estado fundamental. Acima de ~8 MeV, a emissão de um núcleon torna-se energeticamente possível, sendo que esse processo torna-se logo o modo de desexcitação dominante, uma vez que possui uma vida-média característica mais curta, ou seja, uma taxa de transição muito maior. Esta é a região dos estados de muitas partículas. Eles se encontram muito próximos uns dos outros, porque há um grande número de repartições diferentes de energia entre as diversas partículas do núcleo, correspondendo todas elas praticamente à mesma energia de excitação total. O espaçamento decresce à medida que A aumenta, porque são possíveis mais repartições da energia; ele decresce também devido ao aumento da energia de excitação disponível que será repartida entre as partículas. Dessa forma, os estados de muitas partículas tendem a se superporem, formando um contínuo de estados permitidos; este contínuo conserva entretanto uma certa estrutura, uma vez que os estados de muitas partículas tendem a agrupar-se em estados de partícula independente muito largos graças aos quais eles foram excitados. Cada estado de muitas partículas integrante de um grupo tem o mesmo momento angular e a mesma paridade que o estado de partícula independente original.

Consideremos agora mais atentamente os estados excitados de *baixa energia*. O caso mais simples é aquele de um núcleo cujo estado fundamental consiste em um caroço, formado por subcamadas preenchidas com um número mágico de núcleos, mais um núcleon. No primeiro estado excitado, o caroço permanece inalterado, enquanto que o núcleon solitário salta para a próxima subcamada de energia mais alta. A figura 16-32 mostra, como um exemplo, os estados de energia mais baixa do $^8O^{17}$. O spin e a paridade do primeiro estado excitado estão de acordo com as predições da figura 15-18 referente ao modelo de camadas, muito embora sua energia não seja predita pelo modelo. Se o estado fundamental de um núcleo consistir num caroço, formado por subcamadas preenchidas com números mágicos de núcleons, mais um buraco, seu primeiro estado excitado é o estado do modelo de camadas de um buraco. Em ambos os casos, entretanto, a partir do segundo estado excitado o spin e a paridade não são mais preditos pelo modelo.

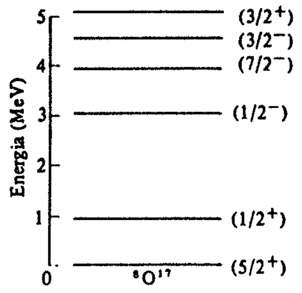


FIGURA 16-32. Os estados de baixa energia do $^8O^{17}$. As energias de excitação, os spins e as paridades são indicadas. O spin e a paridade do primeiro estado excitado são corretamente preditos pelo modelo de camadas, como também o são o spin e a paridade do estado fundamental (ver figura 15-18). A energia do primeiro estado excitado não é predita pelo modelo, como também não é qualquer uma das características dos estados excitados de energia mais alta.

Para valores de Z ou N compreendidos entre números mágicos, os primeiros estados excitados dos núcleos apresentam freqüentemente regularidades previstas pelo modelo coletivo.

Como exemplo podemos citar o núcleo par-par $^{92}U^{238}$, ilustrado na figura 16-33. À direita, estão dispostos os níveis de energia observados e, à esquerda, encontram-se as predições obtidas através da fórmula da mecânica quântica

$$E = \frac{i(i+1)}{2\mathscr{I}}\hbar^2 \qquad i = 0, 2, 4, 6, \ldots \qquad (16\text{-}33)$$

correspondentes aos valores permitidos de energia total E de rotação de um rotor simétrico. Nesse caso, o rotor considerado é um elipsóide, de inércia de rotação ou momento de inércia $\mathscr{I}$, cujo eixo de rotação é perpendicular ao seu eixo de simetria. A equação (16-33) é a mesma que (12-1), derivada por ocasião do tratamento do espectro rotacional de moléculas diatômicas, exceto que: (1) o número quântico que devemos usar aqui é i, ao invés de r; (2) daqui em diante usaremos, para evitar confusão, o símbolo $\mathscr{I}$ ao invés de I para o momento de inércia; e, (3) como lidamos com um rotor simétrico, apenas valores pares do número quântico rotacional i aparecerão. Esta última consideração baseia-se no fato de que a autofunção de rotação desse sistema tem a paridade $(-1)^i$, e assim ela será ímpar se i for ímpar, ou será par se i for par. Pode-se mostrar, a partir da simetria do rotor, que ele não pode ter um momento angular não nulo na direção de seu eixo de simetria e que todos os seus estados devem ter a mesma paridade. Como um núcleo Z par-N par tem um estado fundamental de paridade par, vemos, dessa forma, que seus estados excitados terão igualmente paridade par. Conseqüentemente, os valores ímpares de i precisam ser eliminados em (16-33). A inspeção do acordo excelente entre (16-33) e os primeiros estados excitados do $^{92}U^{238}$, mostrado na figura 16-33, indica claramente que os efeitos coletivos nesse núcleo o conduzem a uma deformação de forma elipsoidal. Em particular, somos levados a concluir que ele possui essencialmente a mesma forma em todos esses estados, uma vez que as predições de (16-33) foram obtidas considerando-se constante o valor do momento de inércia nuclear $\mathscr{I}$.

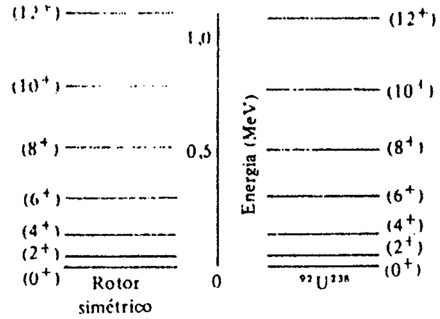


FIGURA 16-33. Os primeiros estados excitados do $^{92}U^{238}$. *À direita*: os dados experimentais. *À esquerda*: as predições relativas aos estados rotacionais de um elipsóide simétrico de momento de inércia $\mathscr{I}$. O valor de $\mathscr{I}$ foi escolhido de tal maneira que os resultados teóricos dos níveis de energia se ajustassem o melhor possível aos valores observados: o valor obtido para $\mathscr{I}$ é $2940u\text{-}F^2$. O desvio médio nesse ajuste é de apenas 0,0204 MeV, o que comprova o sucesso do modelo. A maior parte dessa discrepância é proveniente de pequenos deslocamentos para baixo, em relação aos valores preditos, dos estados rotacionais mais elevados. Essa discrepância pode ser entendida como um pequeno aumento de $\mathscr{I}$ desses estados devido a efeitos centrífugos.

Naturalmente, como vimos nas discussões sobre o modelo coletivo e sobre momentos quadrupolares elétricos nucleares na seção 15-10, os núcleos N-par, Z-ímpar ou N-ímpar, Z-par, com os valores de N e Z entre os números mágicos, têm quase sempre uma forma elipsoidal. A tendência que esses núcleos têm para apresentar uma forma elipsoidal é particularmente forte para os elementos na região das terras raras (os lantanídeos) e é relativamente forte na região do urânio e dos elementos que o sucedem na tabela periódica (os actnídeos), uma vez que, nessas regiões, tanto Z quanto N são bastante distantes dos números mágicos. O fato que é novo é a evidência que a forma elipsoidal também é apresentada pelo núcleo N-par, Z-par $^{92}U^{238}$. Lembre que na seção 15-2 havíamos concluído que se um núcleo possui spin nuclear nulo em seu estado fundamental, como é o caso do $^{92}U^{238}$ e outros núcleos N-par, Z-par, então não seria possível observar uma forma elipsoidal no seu estado fundamental, mesmo se ele possuísse efetivamente essa forma, a partir de medidas de valores médios no tempo como as determinações de desdobramento hiperfino do momento quadrupolar elétrico. As medidas referentes ao decaimento nuclear e às reações nucleares que permitem a determinação dos níveis de energia do $^{92}U^{238}$, apresentados na figura 16-23, são sensíveis à forma real do núcleo — e não apenas à média no tempo de todas as orientações possíveis da forma, como acontece com as medidas de desdobramento hiperfino em núcleos de spin nulo. Esses métodos de medidas mais sensíveis mostram que o núcleo é elipsoidal. Medidas similares mostram que isso é, em geral, verdadeiro para todos os núcleos, indiferentemente se N e Z são pares ou ímpares. As únicas exceções são os núcleos com N ou Z iguais ou muito próximos aos números mágicos, onde efeitos coletivos são desprezíveis. Estes núcleos são realmente esféricos.

Como a deformação da forma nuclear de esférica para elipsoidal é uma conseqüência de efeitos coletivos, núcleos como o $^{92}U^{238}$ — nos quais estes efeitos são acentuados por possuírem tanto N quanto Z distantes dos números mágicos — têm deformações razoavelmente grandes e rígidas nos seus primeiros estados excitados. Estes estados são formados pelas diferentes rotações permitidas pela mecânica quântica. Os núcleos para os quais N e/ou Z não são muito distantes dos números mágicos têm deformações que não são muito importantes e que não são rígidas. Quando se encontram nos primeiros estados excitados, esses núcleos vibram de tal maneira que sua forma varia continuamente entre um elipsóide alongado na direção de seu eixo de simetria e um elipsóide achatado nessa direção. O movimento é ainda mais complicado devido ao fato que o núcleo pode ainda girar. Não obstante, os primeiros estados excitados de núcleos desse tipo são razoavelmente bem espaçados, como os níveis de energia de um oscilador harmônico simples. Como exemplo podemos citar os níveis do $^{78}Pt^{192}$, apresentados na figura 16-34. Observe que os estados coletivos mais baixos dos núcleos elipsoidais, sejam

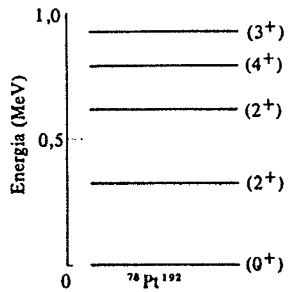


FIGURA 16-34. Os primeiros estados excitados do $^{78}Pt^{192}$. Nestes estados, esse núcleo apresenta excitações do tipo vibracional e rotacional.

eles rotacionais, vibracionais ou uma combinação de ambos, têm energia de excitação muito menor do que os estados do modelo de camadas mais baixas. Este fato pode ser constatado através da comparação das figuras 16-33 e 16-34 com a figura 16-32.

Uma outra regularidade referente aos primeiros estados excitados é encontrada comparando-os em certos pares de núcleos, para os quais as descrições do modelo de camadas são idênticas, exceto que os nêutrons e prótons são permutados. Um exemplo desses chamados *pares de núcleos espelho* é o $^{1}H^{3}$, $^{2}He^{3}$ cujas descrições do modelo de camadas dos respectivos estados fundamentais foram apresentadas na figura 16-14. Um outro exemplo é o $^{3}Li^{7}$ e $^{4}Be^{7}$. Em geral, dois núcleos formam um par espelho se eles contêm o mesmo número de núcleos e se o número de prótons de um deles é igual ao número de nêutrons do outro. Vimos que os pares espelhos têm um papel importante na determinação experimental da constante de acoplamento decaimento β. Essa importância se deve ao fato de que as forças nucleares são independentes da carga, não distinguindo os prótons dos nêutrons, o que acarreta a identidade entre os estados fundamentais desses núcleos, exceto pelo efeito de pequenas diferenças existentes devido às forças coulombianas relativamente fracas se o valor de Z for baixo. Pela mesma razão, os autovalores de seus estados fundamentais são quase idênticos, ou seja, as energias ou as massas de seus estados fundamentais são aproximadamente as mesmas. Além disso, as autofunções e os autovalores dos primeiros estados excitados de um par espelho devem ser essencialmente os mesmos se as forças nucleares são independentes da carga. Deve haver então uma correspondência estreita entre os spins, as paridades e as energias desses estados nos dois membros do par espelho. Encontrou-se ser este realmente o caso. Um exemplo é mostrado na figura 16-35, que apresenta os primeiros estados excitados do $^{3}Li^{7}$ e do $^{4}Be^{7}$. Relações mais complicadas são encontradas entre os primeiros estados excitados de *tríades espelho*, como o $^{5}B^{12}$, o $^{6}C^{12}$ e o $^{7}N^{12}$, e mesmo entre os integrantes de conjunto maiores de *isóbaros* (núcleos que possuem o mesmo valor de A). Essas relações serão discutidas sumariamente no capítuo seguinte, numa seção intitulada Isospin.

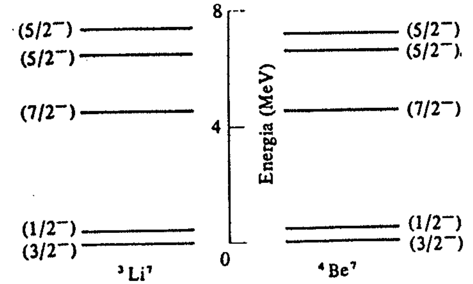


FIGURA 16-35. Os primeiros estados excitados do par espelho $^{3}Li^{7}$ e $^{4}Be^{7}$. A energia do estado fundamental do $^{4}Be^{7}$ é, na realidade, cerca de 0,5 MeV acima da do estado fundamental do $^{3}Li^{7}$ devido à energia de repulsão coulombiana extra que existe no $^{4}Be^{7}$.

16-9 FISSÃO E REATORES

A fissão foi descoberta por Hahn e Strassman em 1939. Usando técnicas de química, encontraram que o bombardeio de urânio por nêutrons produz elementos do meio da tabela periódica. Percebeu-se imediatamente que uma enorme quantidade de energia de ligação pode-

ria ser liberada na *fissão* de um núcleo de Z elevado em dois núcleos de Z intermediário, em conseqüência da redução da energia coulombiana positiva. Medidas logo após mostraram que uma energia da ordem de 200 MeV por fissão era liberada nesse processo e que o era em grande parte sob a forma de energia cinética dos dois *fragmentos de fissão*. Mostrou-se também experimentalmente que dois ou três nêutrons eram emitidos em cada fissão. Essa propriedade sugeria fortemente que esses nêutrons poderiam induzir outros núcleos de urânio à fissão, gerando assim outros nêutrons que induziriam outras fissões, etc., num processo de *reação em cadeia*. Um cálculo trivial mostrava que se todos os núcleos num bloco de urânio pudessem fissionar numa reação em cadeia, a energia liberada seria $\sim 10^6$ vezes maior do que aquela obtida na queima de um bloco de carvão ou na explosão de um bloco de dinamite de mesma massa. (Este é o fator 10^6 usual, que se obtém quando comparamos as energias nucleares com as energias atômicas ou moleculares. Devido à escala de tempo extremamente curta que caracteriza os processos nucleares, poder-se-ia esperar que a energia fosse liberada muito mais rapidamente do que numa explosão química. As potencialidades de tal fenômeno como uma arma eram óbvias, em particular devido à iminência da Segunda Guerra Mundial. Os eventos que se seguiram dominam a história desse século; contudo, limitar-nos-emos, aqui, às aplicações pacíficas da fissão.

Num *reator nuclear*, a fissão ocorre com uma taxa cuidadosamente controlada. Uma fonte contínua de energia é, então, obtida a partir da energia térmica produzida quando os fragmentos de fissão são detidos pelos materiais do reator. Depois de muitos anos de desenvolvimento tecnológico, os reatores nucleares tornaram-se fontes de energia que são competitivas, economicamente, com o carvão ou com o óleo. Eles também são fontes importantes de isótopos instáveis, que não são encontrados normalmente na natureza, e que são usados como traçadores no diagnóstico de operações de uma variedade de processos de interesse medicinal, biológico, químico ou de engenharia, ou ainda empregado em terapia por radiação. Os isótopos são produzidos em reações nucleares induzidas pelo fluxo intenso de nêutrons presentes no reator.

A fissão ocorre nos núcleos de Z elevado porque a energia de repulsão coulombiana entre os prótons de um núcleo é consideravelmente reduzida quando o núcleo se divide em dois outros núcleos menores. A energia de superfície nuclear aumenta nesse processo, mas sua contribuição é muito menor do que a energia coulombiana e, conseqüentemente, o aumento da energia de superfície não altera o fato de ser mais favorável a um núcleo de Z elevado fissionar. A energia coulombiana é minimizada se o núcleo se divide em dois fragmentos contendo o mesmo número de prótons; entretanto, essa divisão não é em geral completamente simétrica, devido à preferência pelos números mágicos. No exemplo 15-6, usamos os valores experimentais da energia de ligação para mostrar que a energia associada à fissão do $^{92}U^{238}$ é próxima de 200 MeV. Este valor é, aliás, bastante típico da energia de fissão para outros isótopos do urânio.

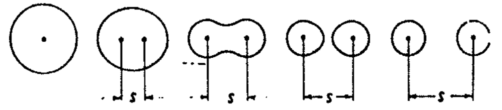


FIGURA 16-36. Uma representação esquemática das etapas envolvidas no processo da fissão nuclear.

As etapas envolvidas na fissão são indicadas, esquematicamente, pelo conjunto de desenhos na figura 16-36. Pode-se ver neles o parâmetro s que caracteriza a evolução da fissão através da distância (embora inicialmente imprecisa) que separa os fragmentos de fissão. A figura 16-37 é um desenho esquemático de $V(s)$, que representa a parte da energia do sistema que é função de s. Podemos compreender que, para pequenos aumentos no valor de s, há uma variação relativamente pequena da energia de repulsão coulombiana, mas a área superficial do núcleo aumenta rapidamente. De acordo com o modelo da gota líquida, o aumento da área da superfície produz um aumento de energia superficial. Assim, para pequenos valores de s, $V(s)$ aumenta à medida que s aumenta. À medida que s continua a aumentar, um efeito de tensão superficial produzido pela energia superficial obriga o núcleo a apresentar uma forma em que duas regiões bem definidas são interligadas por um fino estreitamento. Nesta situação, o núcleo eventualmente se separa por completo. Após essa divisão, a energia superficial não é mais função de s e $V(s)$ passa a decrescer à medida que s aumenta, seguindo o decréscimo da energia de repulsão coulombiana dos dois fragmentos. Como $V(s)$ inicialmente aumenta e em seguida decresce, deve necessariamente apresentar um máximo. Uma avaliação baseada no modelo da gota líquida mostra que, para um núcleo típico de Z elevado, este máximo é cerca de 6 MeV maior que $V(0)$. Vimos anteriormente que $V(0)$ é da ordem de 200 MeV acima de $V(\infty)$. Concluímos que os núcleos são normalmente estáveis com relação à fissão, porque se encontram, quando têm energia total $E = V(0)$, no fundo de uma depressão do potencial $V(s)$. A fissão pode processar-se por intermédio de penetração em barreira mas, devido à dependência exponencial da massa no cálculo de penetrabilidade de barreira (6-55), a probabilidade de haver uma tal penetração é muito pequena quando são grandes as massas. Se o $^{92}U^{238}$ decaísse apenas por esse processo de *fissão espontânea*, sua vida-média seria $\sim 10^{16}$ anos.

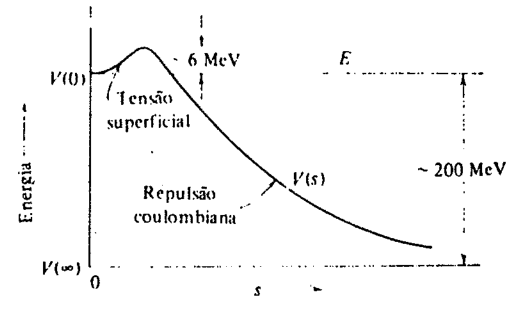


FIGURA 16-37. Um diagrama de energia para um núcleo fissionável.

Um processo muito mais importante é a *fissão induzida*, que ocorre habitualmente com o núcleo por ocasião da captura de um nêutron de baixa energia. Como a energia de ligação E_n do último nêutron em um núcleo de Z elevado é da ordem de 6 MeV, nos casos favoráveis o núcleo logo após a captura possui suficiente energia para transpor o pico da barreira de fissão. Muito freqüentemente essa energia de excitação é utilizada em vibrações coletivas, graças às quais o núcleo se torna suficientemente alongado e se fissiona. Esse processo assemelha-se ao de um núcleo composto altamente excitado, no qual a maior parte de sua energia de excitação se encontra na forma de vibrações violentas. A fissão induzida é talvez o melhor exemplo de movimentos coletivos que o modelo da gota líquida implica, formando aliás a base do modelo coletivo. O processo é indicado em termos de um diagrama de energia na figura 16-38. Como vimos no exemplo 15-7, a energia de ligação E_n de nêutron para o $^{92}U^{235}$, liberada por

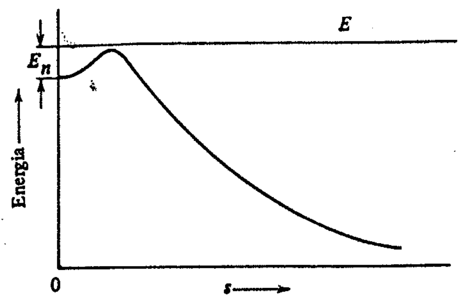


FIGURA 16-38. Um diagrama de energia ilustrando a fissão induzida.

ocasião da captura de um nêutron, é cerca de 6,5 MeV e, dessa maneira, a fissão pode ocorrer mesmo se o nêutron capturado possui uma energia cinética desprezível. Tal fato também é válido para o $^{92}U^{233}$. Entretanto, quando o $^{92}U^{238}$ captura um nêutron, apenas 5 MeV de energia de ligação são liberados e assim o nêutron precisa ter cerca de 1 MeV de energia cinética para provocar a fissão nesse núcleo. A diferença entre os comportamentos desses isótopos provém da diferença da energia de emparelhamento, como foi explicado através do exemplo 15-7.

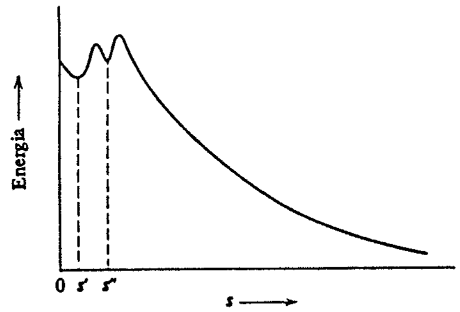


FIGURA 16-39. Uma barreira de fissão com duas corcovas.

A hipótese de que o núcleo antes de fissionar-se é esférico no seu estado fundamental simplificou enormemente nossa discussão sobre fissão. Na realidade, vimos na seção 16-8 que os núcleos de urânio são elipsoidais nos seus estados fundamentais – o que significa que mesmo antes de receber qualquer energia de excitação o núcleo já é um pouco alongado. Assim, por ocasião da captura de um nêutron, ele recebe cerca de 6 MeV de energia, torna-se mais alongado, transpõe o pico da barreira de fissão e fissiona-se.

Recentemente, têm-se acumulado evidências que indicam que a barreira de fissão $V(s)$, mostrada nas figuras 16-37 e 16-38, também é, provavelmente, muito simplificada e que possui na realidade uma dupla* corcova mais ou menos como indicado na figura 16-39. No seu estado fundamental, o núcleo se encontra muito próximo do fundo da depressão mais profunda com um alongamento de estado fundamental s' sendo pois estável, exceto por um processo altamente improvável de penetração de barreira. Cálculos baseados no modelo coletivo, isto é, numa combinação do modelo da gota líquida com o modelo de camadas, prevêem a existência de uma segunda depressão menos profunda, em $V(s)$, correspondendo a um alongamento s'' maior que s'. Com esse novo alongamento, o núcleo continuaria sendo estável, exceto pela penetração de barreira, se não tiver nenhuma energia de excitação. Uma predição desses cálculos

* Uma tripla corcova foi sugerida muito recentemente para o Th^{232}. (N. do T.)

é que deveria ser possível colocar um núcleo fissionável num estado com alongamento s'', no qual permaneceria por muito tempo. Algumas experiências com fissão espontânea fornecem fortes indicações de que isso é verdade. O fato desses cálculos serem os mesmos que aqueles que predizem o número mágico $Z = 114$, mencionado no final da seção 16-2, contribuiu significativamente para que os físicos examinassem as predições a respeito de $Z = 114$ com bastante seriedade. No que diz respeito à fissão induzida, a presença de uma depressão mais rasa em $V(s)$ não introduz provavelmente grandes alterações.

A possibilidade de usar a fissão para produzir energia numa reação em cadeia baseia-se no fato de que *dois ou três nêutrons são emitidos em cada processo de fissão*. Uma idéia de como isso acontece pode ser obtida através da figura 16-40. Nela são representados os valores de Z e N dos núcleos mais estáveis para cada valor de A (como na figura 15-11), constituindo a chamada curva de estabilidade. O círculo preto maior indica a posição do núcleo fissionável e os dois círculos menores indicam os fragmentos de fissão. Estes fragmentos não são, em geral, simétricos, possuindo um deles a preferência pelos valores $Z \simeq 50$ e $N \simeq 82$, presumivelmente por razões energéticas. Entretanto, os dois fragmentos possuem aproximadamente a mesma razão Z/N que a do núcleo que lhes deu origem. Como seus valores de A são muito menores, vê-se que as respectivas razões Z/N são menores que aquelas correspondentes aos núcleos estáveis com esses mesmos valores de A. Assim, relativamente, os fragmentos de fissão tendem a ter nêutrons demais. A maior parte da subseqüente readaptação dos fragmentos de fissão ocorre lentamente através de uma sucessão de decaimentos β, sendo que parte desse reajuste se opera no instante mesmo da fissão. Parte do decaimento do núcleo composto que se fissiona ocorre através da evaporação de dois ou três nêutrons que possuem vários MeV de energia cinética. A figura 16-41 fornece mais informações sobre a assimetria dos fragmentos de fissão, indicando a distribuição de seus valores de A.

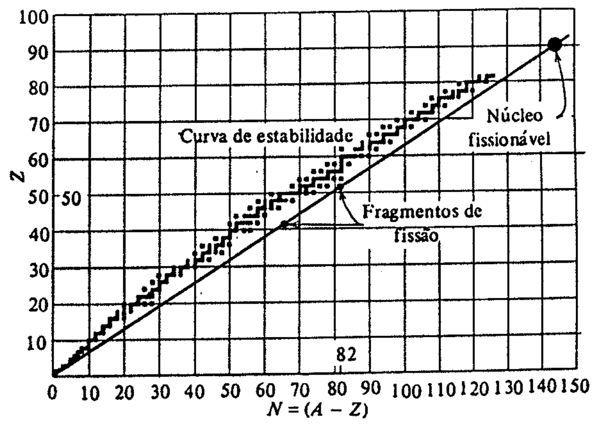


FIGURA 16-40. Este diagrama ilustra a tendência que os fragmentos de fissão têm de possuírem um número excessivo de nêutrons.

Um outro processo também responsável pela produção de nêutrons, embora com uma probabilidade pequena (cerca de 1% da probabilidade de emissão imediata de nêutrons através da evaporação do núcleo composto excitado) mas de grande importância por facilitar o controle de um reator, é o de *emissão de nêutrons com atraso*. Como exemplo, consideraremos o

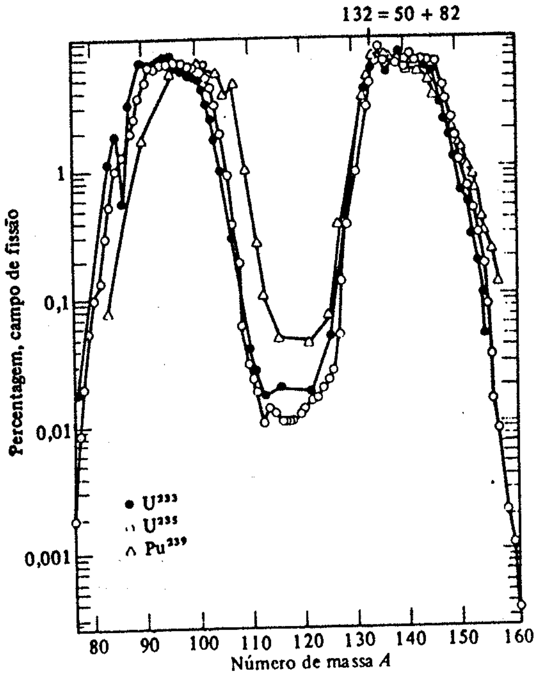


FIGURA 16-41. O espectro de massa dos fragmentos produzidos na fissão do $^{92}U^{233}$ $^{92}U^{235}$ e $^{94}Pu^{239}$ quando induzida por nêutrons de baixa energia.

fragmento de fissão $^{35}Br^{87}$, emissor de elétrons. Devido às regras de seleção do decaimento β, este núcleo decai eventualmente num estado de seu núcleo filho $^{36}Kr^{87}$, o qual é suficientemente excitado para provocar a emissão de um nêutron, formando o núcleo estável $^{36}Kr^{86}$. Os nêutrons que são emitidos nesse processo têm um atraso característico da meia-vida do $^{35}Br^{87}$, igual a 55 s. Um outro exemplo importante envolve a emissão de nêutrons com atraso pelo $^{54}Xe^{137}$. Para o $^{36}Kr^{87}$ ou o $^{54}Xe^{137}$, o número de nêutrons N é respectivamente igual a um número mágico 50 e 82, mais um. O processo depende então da energia de ligação invulgarmente baixa que o modelo de camadas prediz em tais casos.

Em um reator, o espalhamento de nêutrons por núcleos de pequena massa do *moderador*, material que cerca as peças de urânio, faz com que seja aumentada a probabilidade de que os nêutrons emitidos numa geração de fissão terminem por induzir a próxima geração de fissão. Os nêutrons perdem rapidamente energia em colisões com os núcleos do moderador e não são mais capazes de induzir fissão no $^{92}U^{238}$. Contudo, eles ainda participam de capturas sem fissão pelo $^{92}U^{238}$, uma vez que a moderação ocorre fora das peças de urânio. Geralmente usa-se como moderador o $^{6}C^{12}$, sob a forma de grafite, ou $^{1}H^{2}$, sob a forma de óxido de deutério (água pesada). Pode-se também usar $^{1}H^{1}$ com a condição de emprega- urânio altamente enriquecido em $^{92}U^{235}$. A razão disso é que o $^{1}H^{1}$ possui uma grande seção de choque de captura de nêutrons para formar o $^{1}H^{2}$, absorvendo então nêutrons que poderiam participar da reação em cadeia. A finalidade do moderador é a redução das velocidades a fim de que seus comprimentos de onda de de Broglie sejam os maiores possíveis. Graças às propriedades ondulatórias dos nêutrons, suas seções de choque de captura relativas a um núcleo de raio

r' são limitadas pelo valor de λ e não pelo valor de r' (veja (16-32)). O moderador obriga os nêutrons a entrarem em equilíbrio térmico na temperatura de operação do reator, implicando que $\lambda \gg r'$ e aumentando conseqüentemente a seção de choque de captura do $^{92}U^{235}$ com relação aos nêutrons que são espalhados em direção às peças de urânio. A seção de choque precisa ser suficientemente grande para que a probabilidade de que um dos dois ou três nêutrons liberados em cada fissão induzindo uma outra fissão seja pelo menos igual a 1. Por ocasião da partida de um reator, essa probabilidade é feita ligeiramente superior a 1. Ela é em seguida gradualmente reduzida, até que seja exatamente igual a 1 quando o reator atingir o equilíbrio no seu nível de operação. Esses ajustes são possíveis através da variação do comprimento de *barras de controle* inseridas no reator. Estas barras são feitas de núcleos não fissionáveis, como o $^{48}Cl^{113}$, que tenham seção de choque de captura extremamente grande para nêutrons de energia térmica. Tais valores da seção de choque são originários de ressonâncias no núcleo composto existentes nessa região de energia. Os nêutrons com atraso facilitam o controle de um reator graças à introdução de nêutrons na reação em cadeia somente após uma constante de tempo razoavelmente longa. A energia cinética transferida aos fragmentos de fissão por ocasião da fissão é convertida em energia térmica à medida que estes fragmentos são freados pelos materiais do reator. Tipicamente, esse calor é usado para produzir vapor, o qual vai girar turbinas acopladas a geradores de energia elétrica.

*Os reatores rápidos** utilizam o urânio $^{92}U^{238}$, abundante 99% na natureza. Os núcleos desses isótopos capturam nêutrons de baixa energia. Não podem fissionar-se com a captura de nêutrons com essa energia, mas o núcleo $^{92}U^{239}$ assim formado é instável e, através de dois decaimentos β sucessivos, se transforma no núcleo estável $^{94}Pu^{239}$. Este produto final possui a mesma propriedade de fissionar-se através da captura de nêutrons de baixa energia como o $^{92}U^{235}$

EXEMPLO 16-10

O intervalo de tempo médio entre a emissão de um nêutron imediato numa fissão no interior de um reator nuclear e a captura desse nêutron provocando a próxima geração da reação em cadeia é da ordem de 10^{-3} s. (A maior parte do tempo é gasta na redução de sua energia pelo moderador até que o nêutron atinja o equilíbrio térmico.) Use esse resultado para avaliar o número de nêutrons livres que se encontram num reator funcionando a um nível de potência de 10^{8} W.

No exemplo 15-6, encontramos que a energia liberada numa fissão produzida por um nêutron é cerca de

$$E \simeq 200 \text{ MeV} = \frac{200 \text{ MeV}}{\text{nêutron}} \times \frac{1{,}6 \times 10^{-13} \text{ J}}{\text{MeV}} \sim 10^{-11} \text{ J/nêutron}$$

Se um nêutron livre tem uma vida-média de $\sim 10^{-3}$ s antes da captura e se sua captura produz uma energia de fissão de $\sim 10^{-11}$ J, um nêutron livre é responsável pela potência de

$$p \sim \frac{10^{-11} \text{ J/nêutron}}{10^{-3} \text{ s}} \sim 10^{-8} \text{ W/nêutron}$$

Assim, se o nível de potência do reator é $P = 10^{8}$ W, o número de nêutrons livres é

$$N = \frac{P}{p} \sim \frac{10^{8} \text{ W}}{10^{-8} \text{ W/nêutron}} \sim 10^{16} \text{ nêutrons}$$

* *Breeder reactors*, no original. (N. do T.)

O enorme número (ou fluxo) de nêutrons existente num reator faz com que ele seja um instrumento muito útil na produção de isótopos instáveis situados na parte de baixo Z em relação à curva de estabilidade (núcleos emissores de elétrons). Esta produção é realizada através da colocação no interior do reator de sondas contendo isótopos convenientemente escolhidos. Os isótopos instáveis são formados quando os isótopos contidos nas sondas capturam nêutrons. ▲

16-10 FUSÃO E A ORIGEM DOS ELEMENTOS

Encerraremos nosso estudo sobre física nuclear com uma discussão a respeito da fusão nuclear assim como sua participação na produção de energia estelar e de elementos químicos. O processo da fusão consiste na formação de um núcleo mais estável a partir da reunião de dois núcleos possuindo baixos valores de A. O aumento da estabilidade vem do fato de que o valor de A do núcleo formado se encontra mais próximo do valor $A \simeq 60$, para o qual a energia de ligação por núcleon passa por um máximo (veja a figura 15-10). Dentro do contexto do modelo da gota líquida, a situação pode ser explicada argumentando-se que os núcleos cujos valores de A são muito baixos possuem uma superfície muito grande, relativamente aos seus volumes, para que a estabilidade seja máxima. A energia coulombiana aumenta na fusão, mas seu valor é muito pequeno para impedir a realização do processo, já que núcleos de A pequeno têm também Z pequeno.

É razoável afirmar que fusão é o fenômeno mais importante na natureza. A fusão de núcleos de baixo A em movimento térmico é a fonte de energia do sol. Assim, em última análise, ele é também a fonte de energia de todos os processos naturais físicos e biológicos sobre a Terra. Além disso, há razões para esperar que algum dia a fusão possa ser usada diretamente na Terra para produzir energia num *reator de fusão*. Devido ao fato que grande parte da superfície da Terra é recoberta por mares contendo os isótopos de hidrogênio $^1H^1$ e $^1H^2$, as reservas de combustível de núcleos de baixo A seriam quase inesgotáveis. Uma das diversas reações potencialmente interessantes para um reator de fusão térmica é

$$^1H^2 + {}^1H^2 \rightarrow {}^2He^3 + {}^0n^1 + 3{,}2\ \text{MeV} \qquad (16\text{-}34)$$

onde a energia indicada é o valor de Q da reação. Porém, é muito mais difícil construir um reator de fusão do que um reator de fissão. O problema repousa na barreira coulombiana repulsiva existente entre os dois núcleos, a qual necessita ser transposta – ou pelo menos penetrada – de modo que esses núcleos se aproximem o suficiente a fim de que as forças nucleares de curto alcance possam atuar e fundi-los.

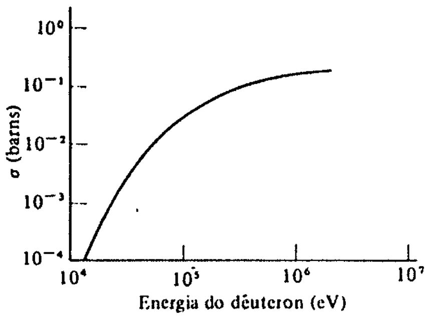


FIGURA 16-42. Seção de choque de reação relativa à fusão de dois dêuterons, com a formação do $^2He^3$ e de um nêutron.

A figura 16-42 apresenta a seção de choque para a reação (16-34) em função da energia cinética da partícula incidente. Para valores da energia cinética inferiores a $\sim 10^4$ eV, essa seção de choque é tão pequena que não é mensurável. Aliás, mesmo para as energias dessa ordem, a seção de choque é muito pequena, pois a reação se processa por intermédio da penetração da barreira coulombiana existente entre os núcleos – e que é da ordem de 10^6 eV. A menos que a energia cinética seja razoavelmente superior a $\sim 10^4$ eV, a seção de choque, e conseqüentemente a taxa da reação, será demasiadamente pequena para viabilizar um reator de fusão. No interior do sol, reações similares realmente ocorrem, sendo que a energia cinética das partículas incidentes é determinada por suas energias térmicas. Esta energia é $\sim kT$, onde $k \simeq 10^{-4}$ eV/K é a constante de Boltzmann e $T \simeq 10^7$ K é a temperatura no interior do sol. Então, como a energia térmica ou cinética à temperatura existente no interior do sol é de apenas $\sim 10^3$ eV, as reações de fusão se processam a uma taxa extremamente baixa. Entretanto, apesar da baixa produtividade de cada uma das reações, o sol consegue produzir grandes quantidades de energia devido à sua enorme massa. Naturalmente um reator de fusão térmica eficiente, de dimensões compatíveis com a sua instalação aqui na Terra, teria que ter uma produtividade por reação muito maior. Nesse caso, sua temperatura teria que ser superior, pelo menos uma ordem de grandeza, à temperatura no interior do sol! Há meios de atingir tais temperaturas, mas o problema reside principalmente em como construir um recipiente que não seja destruído por essas temperaturas. A massa do sol é tão grande que o campo gravitacional proporciona naturalmente esse recipiente. Na Terra, ele precisaria ser feito através de campos magnéticos capazes de confinar núcleos carregados. Tentativas têm sido feitas no sentido de construir um recipiente com essas características, o qual é depois enchido com hidrogênio e aquecido por intermédio de feixes de laser. Existem algumas indicações de sucesso, embora seu funcionamento ocorra em intervalos de tempo muito curtos para que não haja destruição do recipiente. Uma outra técnica consiste em usar laser, extremamente poderosos capazes de produzir enormes energias térmicas em pequenas esferas de material passíveis de fusão de maneira a provocar uma reação. Nesse processo, a energia seria produzida numa seqüência de explosões em miniatura, sendo em seguida absorvida num recipiente metálico extremamente resistente que ficaria então aquecido. A obtenção da fusão térmica visando à produção de energia na Terra permanece como um dos grandes desafios à ciência e à engenharia.

Não há dificuldades em provocar a fusão na Terra através de meios outros que o térmico. Pode ser conseguida com relativa facilidade através de um cíclotron ou outro acelerador capaz de fornecer à partícula incidente energia suficiente para vencer a barreira coulombiana repulsiva entre ela e o núcleo alvo. Entretanto, é muito pequena a energia liberada nas fusões relativamente pouco numerosas que são produzidas através desse método, sendo mesmo desprezível quando comparada com a energia consumida pelo acelerador. Dessa forma, parece não haver esperanças no uso de processos não-térmicos como fontes eficientes de energia.

Uma fusão térmica eficiente tem entretanto ocorrido durante muito tempo nas estrelas. Ela é responsável pela energia produzida em todas as estrelas, como também pela produção de todos os elementos que ali se encontram até o ferro. Acredita-se que as estrelas foram inicialmente formadas a partir de um gás de densidade extremamente pequena (~ 1 átomo/cm^3) que se sabe existente no espaço interstelar. O gás é essencialmente formado de hidrogênio, contendo cerca de 10% de hélio, que se pensa ser originário da fusão do hidrogênio por ocasião do *big bang* que ocorreu durante a formação do universo há cerca de 10^{10} anos atrás, e de pequenas quantidades de elementos de Z mais elevados, presentes em certas regiões por razões que serão explicadas um pouco mais adiante.

Na teoria geralmente aceita do *big bang*, o universo eletricamente neutro teria sido formado numa região contendo nêutrons comprimidos a uma densidade extremamente alta. Nos

primeiros instantes, o seguinte conjunto de processos teria ocorrido

$$^0n^1 \rightarrow {}^1H^1 + e + \bar{\nu}$$
$$\bar{\nu} + {}^1H^1 \rightarrow {}^0n^1 + \bar{e}$$
$${}^1H^1 + {}^0n^1 \rightarrow {}^1H^1 + {}^0n^1 + \gamma$$
$$e + \bar{e} \rightarrow \gamma + \gamma$$
$$\gamma \rightarrow e + \bar{e}$$

passando a haver um equilíbrio, a temperaturas muito altas, entre nêutrons, prótons, elétrons, pósitrons, antineutrinos e radiação γ. A radiação, "esfriada" por sucessivos deslocamentos Doppler na subseqüente expansão do sistema, teria constituído a radiação de corpo negro isotrópico de 3 K cuja detecção recente fornece alguma evidência experimental sobre a validade da teoria do *big bang* (veja a seção 1-5).

Na distribuição de equilíbrio de alta densidade que existiu por um pequeno intervalo de tempo antes que o sistema se expandisse, o hélio teria sido formado pelas reações

$${}^1H^1 + {}^0n^1 \rightarrow {}^1H^2 + \gamma$$
$${}^1H^2 + {}^1H^2 \rightarrow \begin{cases} {}^2He^3 + {}^0n^1 \\ {}^1H^3 + {}^1H^1 \end{cases}$$
$${}^2He^3 + {}^0n^1 \rightarrow {}^1H^3 + {}^1H^1$$
$${}^1H^3 + {}^1H^2 \rightarrow {}^2He^4 + {}^0n^1$$

Cálculos detalhados, envolvendo seções de choque referentes a todas as reações desses dois conjuntos, mostram que uma quantidade suficiente de hélio poderia ter sido formada para explicar a abundância de cerca de 10% observada atualmente no espaço interstelar. Os demais 90% de matéria estariam, de acordo com o que é observado, essencialmente sob a forma de hidrogênio, pois a maioria dos prótons teria sido formada pelo decaimento β dos nêutrons que se encontravam no espaço livre após a explosão inicial.

De acordo com o nosso entendimento atual, a primeira etapa na formação de uma estrela a partir do material gasoso extremamente rarefeito do espaço interstelar envolve alguma espécie de flutuação na densidade sobre uma grande região. Nessa flutuação em que há um aumento de densidade, o gás se concentra formando um aglomerado. Se ele for suficientemente grande, uma estabilização é obtida devido à atração gravitacional entre os átomos nele contido e um processo de crescimento é iniciado através da atração de outros átomos. À medida que o aglomerado aumenta, a intensidade crescente das atrações gravitacionais provoca um aumento da pressão interna com a conseqüente elevação da temperatura interna. Quando a temperatura na região central do aglomerado ultrapassa $\sim 10^5$ K, os átomos de hidrogênio dessa região se ionizam completamente formando um plasma de prótons e elétrons. E quando a temperatura ultrapassa $\sim 10^7$ K, o movimento térmico dos prótons é tal que têm energia cinética suficiente para penetrar, embora com uma probabilidade reduzida, na barreira coulombiana repulsiva que tende a afastá-los. (Os 10% de hélio presentes não participam nessa etapa, devido à temperatura muito baixa para uma penetração na barreira coulombiana mais alta que envolve esses núcleos.) Assim, dois prótons podem fundir-se formando um dêuteron, segundo a reação

$${}^1H^1 + {}^1H^1 \rightarrow {}^1H^2 + \bar{e} + \nu + 0{,}42 \text{ MeV}$$

onde 0,42 MeV é a energia liberada no processo. Como este processo implica *tanto* numa penetração de barreira *quanto* na interação decaimento β, fraca, ele ocorre numa taxa extremamente baixa. A necessidade de decaimento β provém do fato de que as forças nucleares não são capazes de manter ligado o sistema ${}^2He^2$ (o dipróton) por razões que serão explicadas no próximo capítulo. Embora a taxa de formação do dêuteron seja extremamente baixa, a existência de uma grande quantidade deles provoca a formação de grandes concentrações de hélio através de processos que têm uma taxa relativamente alta graças à presença de interações nucleares fortes.

O hélio é formado nas estrelas num ciclo de reações chamado *ciclo próton-próton*, que consiste das duas reações precedentes, seguidas por duas das reações

$${}^1H^2 + {}^1H^1 \rightarrow {}^2He^3 + \gamma + 5{,}49 \text{ MeV}$$

e por uma reação na qual os dois núcleos ${}^2He^3$ formados se unem da maneira seguinte

$${}^2He^3 + {}^2He^3 \rightarrow {}^2He^4 + {}^1H^1 + {}^1H^1 + 12{,}86 \text{ MeV}$$

Levando em consideração os 1,02 MeV liberados cada vez que um dos dois pósitrons se aniquila ao encontrar um elétron, a energia total liberada num ciclo é 26,72 MeV. Contudo, um pouco mais de 1% dessa energia é liberado da estrela pelos dois neutrinos. O restante, mais a contração gravitacional, continua a aquecer o interior da estrela.

Quando a densidade de hélio (incluindo o hélio inicialmente presente) na região central do aglomerado que se transformou em estrela se torna suficientemente alta, o carbono pode ser formado. O que ocorre é que dois núcleos de ${}^2He^4$ se combinam para formar o ${}^4Be^8$. Esse núcleo pode, então, combinar-se com um outro ${}^2He^4$, para formar o ${}^6C^{12}$, à condição de que essa segunda reação ocorra logo após a primeira. Isto porque o ${}^4Be^8$ não é estável, decaindo de volta em dois ${}^2He^4$ em cerca de 10^{-15} s, a menos que haja captura de um terceiro ${}^2He^4$. A taxa dessa reação que parece improvável seria essencialmente zero, se não fosse a existência de um estado excitado do ${}^6C^{12}$ a uma energia de 7,65 MeV. Quando a temperatura é da ordem de 10^8 K, existe uma ressonância nessa reação fazendo com que a seção de choque aumente substancialmente, uma vez que as energias cinéticas dos três núcleos de ${}^2He^4$ envolvidos, mais o valor de Q, são iguais à energia do estado excitado do ${}^6C^{12}$. Processos simples envolvendo a adição sucessiva de núcleons ao ${}^2He^4$ não intervêm na formação de elementos com A maiores que 4, porque tais processos são impedidos pela completa instabilidade de núcleos com $A = 5$.

Quando uma quantidade suficiente de carbono tiver sido formada no núcleo de estrela, a principal fonte de produção de energia passa a ser o *ciclo do carbono*, no qual o carbono tem um papel de catalisador (ou seja, reaparece no final do ciclo) para ajudar a fusão de quatro ${}^1H^1$ em um ${}^2He^4$ e diversos pósitrons, neutrinos e raios γ. O ciclo do carbono consiste no seguinte conjunto de reações

$${}^6C^{12} + {}^1H^1 \rightarrow {}^7N^{13} + \gamma + 1{,}94 \text{ MeV}$$
$${}^7N^{13} \rightarrow {}^6C^{13} + \bar{e} + \nu + 1{,}20 \text{ MeV}$$
$${}^6C^{13} + {}^1H^1 \rightarrow {}^7N^{14} + \gamma + 7{,}55 \text{ MeV}$$
$${}^7N^{14} + {}^1H^1 \rightarrow {}^8O^{15} + \gamma + 7{,}29 \text{ MeV}$$
$${}^8O^{15} \rightarrow {}^7N^{15} + \bar{e} + \nu + 1{,}73 \text{ MeV}$$
$${}^7N^{15} + {}^1H^1 \rightarrow {}^6C^{12} + {}^2He^4 + 4{,}96 \text{ MeV}$$

Contando a energia liberada com a aniquilação dos dois pósitrons, a energia total liberada em um ciclo é 26,72 MeV, exatamente a mesma que em um ciclo próton-próton. No ciclo do carbono, um pouco mais de 5% da energia é perdida pela estrela através da emissão dos dois neutrinos formados em decaimento β de energia mais alta. A taxa segundo a qual o ciclo do carbono ocorre é muito maior do que a taxa referente ao ciclo próton-próton; a razão disso é que nenhuma etapa do ciclo do carbono é tão lenta quanto a primeira etapa do ciclo próton-próton. O sol, no seu desenvolvimento, ainda não atingiu a etapa na qual o ciclo do carbono é o processo mais importante na produção de energia, embora exista uma pequena parcela desse ciclo se processando. Em uma estrela com uma massa aproximadamente maior do que duas massas solares, a contração gravitacional é muito rápida e a temperatura na região central atinge rapidamente o valor $\sim 10^8$ K necessário para a formação do carbono e provocar o aparecimento de seu ciclo.

À medida que a concentração do núcleo das estrelas aumenta, sua temperatura igualmente aumenta e elementos mais pesados do que o carbono começam a ser formados. Inicialmente, isso se realiza através de capturas sucessivas de ${}^{2}He^{4}$ pelo ${}^{6}C^{12}$, formando o ${}^{8}O^{16}$, em seguida o ${}^{10}Ne^{20}$ e após o ${}^{12}Mg^{24}$. Quando a temperatura atinge finalmente 10^9 K, esses núcleos possuem energia térmica suficiente para transpor suas barreiras coulombianas, formando diretamente núcleos de A par até o ${}^{26}Fe^{56}$. Os núcleos com valores de A ímpar comparáveis a esses podem ser formados quando núcleos de A par são forçados por turbulências a sair do núcleo da estrela para as partes externas mais frias onde o ciclo próton-próton ainda se processa. Nessa zona mais externa podem ocorrer reações do tipo

$$ {}^{10}Ne^{20} + {}^{1}H^{1} \rightarrow {}^{11}Na^{21} + \gamma $$
$$ {}^{11}Na^{21} \rightarrow {}^{10}Ne^{21} + \bar{e} + \nu $$

Alguns desses núcleos de A ímpar podem então participar de reações produtoras de nêutrons. Um exemplo de uma dessas reações é

$$ {}^{10}Ne^{21} + {}^{2}He^{4} \rightarrow {}^{12}Mg^{24} + {}^{0}n^{1} $$

Os elementos mais pesados do que o ferro não podem ser formados por fusão, porque têm valores de A superiores a $A \simeq 60$ para o qual a energia de ligação por núcleon passa por um máximo: acima do valor $A \simeq 60$, a repulsão coulombiana entre os prótons torna-se tão grande que a captura de um núcleo por um outro não é mais favorecida energeticamente. Entretanto, ela é certamente favorecida no caso da captura de um nêutron por um núcleo, uma vez que esse processo libera $\simeq 6$ MeV correspondente à energia de ligação do nêutron. Os núcleos até o ${}^{83}Bi^{209}$ são formados por uma sucessão de capturas de nêutrons e decaimento β, a partir do ${}^{28}Fe^{56}$. Os nêutrons são provenientes de reações, como a mencionada no exemplo acima, e o decaimento β ocorre quando for necessário reajustar para um valor estável a razão Z/A de um núcleo. As abundâncias dos núcleos formados através de uma sucessão de capturas de nêutron são inversamente proporcionais às respectivas seções de choque média da captura de nêutrons; esta média deve ser feita sobre a distribuição térmica de energia dos nêutrons existente nessas altíssimas temperaturas. Observe que, se um núcleo tem uma grande seção de choque de captura de nêutron, é grande a probabilidade de que capture um nêutron e se converta em um outro núcleo. A abundância dos elementos no sistema solar pode ser inferida fundamentalmente a partir da composição do sol observada nas medidas dos espectros atômicos e, também, a partir da produção de raios cósmicos interceptados na Terra. Outros dados são igualmente obtidos em meteoritos, como também a partir da composição da própria Terra. A curva de abundância

do ferro até o bismuto foi apresentada na figura 15-1. Essa curva é muito parecida com o inverso da curva de seção de choque de captura de nêutrons. Em média, a seção de choque aumenta (e a abundância decresce), à medida que o valor de A do núcleo aumenta, simplesmente porque o núcleo se torna cada vez maior. Existem, entretanto, alguns desvios pronunciados dessa média devido a efeitos de subcamadas completas sobre as afinidades dos nêutrons e sobre as energias de ligação, as quais, por sua vez, modificam as seções de choque de captura de nêutrons.

O elemento mais pesado que pode ser formado pelo processo de captura de nêutrons — aqui discutido — é o bismuto. A razão disso é que, quando o ${}^{83}Bi^{209}$ captura um nêutron, ele se transforma no ${}^{83}Bi^{210}$ e, em seguida, por decaimento α, se transforma no ${}^{81}Ti^{206}$ — o qual tem uma meia-vida de apenas cinco dias. Esse decaimento é tão rápido que ocorre antes que haja tempo para que o ${}^{83}Bi^{210}$ capture um outro nêutron pertencente ao fluxo moderado de nêutrons normalmente existente numa estrela.

Quando algumas estrelas começam a atingir o final de suas vidas, após terem esgotado quase completamente suas reservas de hidrogênio, o "calor nuclear" que é gerado na sua região central não é suficiente para evitar um colapso gravitacional extremamente rápido. Essas estrelas então explodem em alguns segundos com uma tremenda violência, produzindo um enorme fluxo de nêutrons. O exemplo mais espetacular de uma dessas *supernovas*, já documentado pela história, é dado por uma estrela vista brilhar com tal intensidade em 1054 D. C. que foi possível observá-la por um curto período em pleno dia. Os resíduos dessa estrela formam hoje a chamada nebulosa do Caranguejo. Acredita-se que os elementos mais pesados do que o bismuto sejam formados a partir do ${}^{83}Bi^{209}$ por capturas sucessivas de nêutrons provenientes do intenso fluxo de nêutrons criado numa supernova. Nesse caso, o processo é tão rápido que o decaimento α do ${}^{83}Bi^{210}$ é irrelevante.

A discussão que acabamos de apresentar sobre a história da vida de uma estrela pressupõe que sua composição original seja unicamente uma mistura de 90% de hidrogênio mais 10% de hélio. Existem vários exemplos dessas estrelas de "primeira geração". Também há muitos exemplos de estrelas de "segunda" ou "terceira geração", as quais se supõem formadas parcialmente por resíduos de supernovas — o sol é um exemplo. Nessas estrelas os elementos pesados estarão presentes e, na realidade, devem ser razoavelmente abundantes, mesmo antes que seja atingida a etapa em que o ciclo do carbono constitua a fonte principal de energia.

QUESTÕES

1. Dê uma explicação qualitativa sobre como uma partícula α pode penetrar em uma barreira coulombiana.

2. Qual seria o efeito sobre as vidas-médias de decaimento α, e, conseqüentemente, sobre as abundâncias terrestres, dos elementos compreendidos entre $A = 200$ e $A = 260$, se não existissem os números mágicos, ou seja, se as energias de decaimento α da figura 16-1 seguissem o comportamento geral predito pela fórmula de massa semi-empírica?

3. Existe uma série radioativa $4n + 4$?

4. Quais seriam os locais propícios para a procura de traços do elemento superpesado $Z = 110$, $A = 294$ previsto teoricamente?

5. Construa uma figura ilustrando um caso no qual existam três núcleos estáveis por decaimento β com o mesmo valor de A par.

6. Explique por que a emissão de uma partícula, com as propriedades postuladas por Pauli, elimina as dificuldades relativas ao momento angular no decaimento β. E com relação às dificuldades relativas ao momento linear?

7. De que maneira os neutrinos e antineutrinos se diferenciam dos fótons, se para todos eles a carga e a massa de repouso são nulas.

8. Como você explica o fato de serem os elétrons emitidos pelos núcleos por ocasião do decaimento β, se através do exemplo 6-6 mostramos que não existem elétrons no núcleo?

9. Na experiência de Wu, qual é a direção do campo magnético aplicado para alinhar os núcleos se o fenômeno é observado (a) diretamente; (b) através de uma reflexão num espelho? E o que se pode dizer sobre o sentido do fluxo de corrente no enrolamento do eletroímã que produz esse campo?

10. Considere, na experiência de Wu, a observação através de um espelho horizontal situado embaixo do núcleo, ao invés de um espelho vertical situado ao lado do núcleo. Explique como os argumentos no texto poderiam ser modificados, mas, modificados de tal maneira, que conduzam às mesmas conclusões.

11. As moléculas de açúcar têm uma helicidade bem definida. Qual é a origem dessa propriedade?

12. Considere os momentos monopolares, dipolares e quadrupolares elétricos e magnéticos de um núcleo. Encontrou-se alguma vez, para cada um deles, um valor constante não nulo? E com um valor oscilante? Explique por que alguns desses casos podem não ocorrer e como os núcleons se comportam nos casos em que ocorrem.

13. A radiação dipolar elétrica é emitida com uma configuração espacial que lhe é característica (veja o Apêndice B). Este fato lhe sugere uma técnica experimental visando a determinação do tipo de radiação emitida durante um decaimento γ? Quais seriam as dificuldades no uso dessa técnica?

14. Nos decaimentos γ correspondentes a transições entre estados excitados, cujas energias de excitação são da ordem ou inferior a 1 MeV, e o estado fundamental, as radiações dipolares elétricas são raramente observadas. Use o modelo de camadas para explicar esse fato.

15. Prediga, com base no modelo de camadas, as regiões da tabela periódica nas quais os primeiros estados excitados dos núcleos possuem vidas-médias particularmente longas com relação ao decaimento γ.

16. Suponha que uma medida de desdobramento hiperfino forneça o resultado de que o spin do estado fundamental de um núcleo seja $i = 3/2$. Nesse caso, quais os valores possíveis de l da subcamada ocupada pelo núcleo responsável pelo spin? Que outra informação especificaria qual desses valores é o valor real? O que se poderia medir para obter essa informação?

17. Explique exatamente por que o potencial do modelo ótico, experimentado por um núcleon incidente de 50 MeV de energia ao interagir com um núcleo, é diferente do potencial do modelo de camadas sentido por um dos núcleons do próprio núcleo. Como você imagina que seja o potencial do modelo ótico para um núcleon incidente com 5 MeV de energia?

18. Por que é mais fácil para um núcleon incidente penetrar em um núcleo do que um dos núcleons do núcleo escapar após a primeira colisão do núcleon incidente?

19. Quais são as diferenças entre um estado de partícula independente e um estado de muitas partículas? Como eles se relacionam? E em relação aos estados de decaimento γ?

20. Se o núcleo composto $^{30}Zn^{64}$ se esquece dos detalhes de sua formação, ele não deveria saber se foi formado através do bombardeio de prótons sobre o $^{29}Cu^{63}$ ou de partículas α sobre o $^{28}Ni^{60}$, supondo que os mesmos estados de muitas partículas tenham sido excitados. Imagine uma experiência para testar essa predição.

21. Especifique a diferença, se houver, entre uma deformação elipsoidal permanente em um núcleo, tal como ela é vista no estado fundamental e nos primeiros estados excitados de muitos núcleons com Z par, N par, e um momento quadrupolar elétrico nuclear.

22. Por que é razoável esperar que a distribuição espacial de prótons em um núcleo é aproximadamente a mesma que a distribuição espacial de nêutrons?

23. Os reatores nucleares são particularmente convenientes para a produção de energia em submarinos. Dê razões que justifiquem essa conveniência.

24. Você é capaz de imaginar, ainda que grosseiramente, uma configuração de campos magnéticos que pudesse confinar os núcleos num reator de fusão térmica?

25. Por que é impossível a dois prótons se fundirem, como na primeira etapa do ciclo próton-próton, sem que haja simultaneamente um decaimento β?

26. O que acontece com os raios γ que são emitidos nas reações nucleares nas estrelas durante o ciclo próton-próton ou o ciclo do carbono?

27. Como seria possível utilizar em nosso planeta um detector de neutrinos para descobrir se as reações dominantes no centro do sol pertencem ao ciclo próton-próton ou ao ciclo do carbono?

PROBLEMAS

1. (a) Use a fórmula de massa semi-empírica para predizer a energia do decaimento α do $^{83}Bi^{210}$. (Sugestão: Utilize a massa atômica do $^{2}He^{4}$ indicada na tabela 15-1.) (b) Compare seu resultado com a energia de decaimento α apresentada na figura 16-1.

2. Deduza (16-4), relacionando a vida-média com a taxa de decaimento.

3. Deduza (16-5), relacionando a vida-média com a meia-vida.

4. Núcleos instáveis, de taxa de decaimento R, estão sendo produzidos com uma taxa constante I em reações nucleares induzidas por projéteis acelerados num cíclotron. Se o processo de produção começa em $t = 0$, calcule o número desses núcleons existentes em $t = t'$. (Sugestão: A equação a ser resolvida é obtida reescrevendo (16-2) na forma $dN/dt = -NR$ e adicionando-se I ao segundo membro. Como você interpreta esta expressão?)

5. Demonstre a validade de (16-6), expressão que em equilíbrio radioativo relaciona os números de decaimento. (Sugestão: Escreva um conjunto de equações semelhante a (16-2). A primeira dessas equações é exatamente igual a (16-2), enquanto que as demais contêm dois termos similares no segundo membro. Mostre então que (16-6) é uma solução dessas equações com a condição de que a taxa de decaimento do núcleo pai seja pequena em comparação com as taxas de decaimento dos núcleos filhos.)

6. O $^{90}Th^{232}$ se desexcita por decaimento α no seu primeiro núcleo filho $^{88}Ra^{228}$. Observa-se que uma folha muito fina contendo 1,0 g de $^{90}Th^{232}$ emite partículas α provenientes desse decaimento à taxa de 4100/s. Use esses resultados para mostrar que a meia-vida do $^{90}Th^{232}$ é de $1{,}2 \times 10^{10}$ anos.

7. O $^{82}Pb^{208}$ é descendente final estável da série radioativa cujo núcleo pai é o $^{90}Th^{232}$ (veja a figura 16-5). A meia-vida desse núcleo é $1{,}4 \times 10^{10}$ anos. Verificou-se que numa amostra de minério de tório contendo 1 kg de $^{90}Th^{232}$ existia também 200 g de $^{82}Pb^{208}$. (a) Supondo que todos os núcleos de $^{82}Pb^{208}$ desse minério tenham sido formados pelo decaimento do $^{90}Th^{232}$ e que nenhum deles tenha sido perdido, calcule a idade dessa amostra; ou seja, calcule quantos anos decorreram desde que o tório foi concentrado nesse minério e começou o decaimento em equilíbrio. (b) Existe um total de seis partículas α emitidas no decaimento da série radioativa. Supondo que um número desprezível delas possa escapar do minério devido a sua espessura, determine a quantidade de hélio originário do decaimento que se encontra na amostra. (c) O primeiro núcleo filho da série, o $^{88}Ra^{228}$, decai com uma meia-vida de 5,7 anos no núcleo filho seguinte, o $^{89}Ac^{228}$. Determine a quantidade de $^{88}Ra^{228}$ que se deve encontrar na amostra.

8. (a) Conhecem-se apenas três elementos (Z = 12, 13 e 14) que possuem $A = 27$. Utilize a fórmula de massa semi-empírica para determinar os valores de Z desses elementos sobre a parábola de massa correspondente a $A = 27$ (Sugestão: É apenas necessário estimar os termos da fórmula que dependam explicitamente de Z.) (b) Qual é o valor de Z que

corresponde ao núcleo estável? (c) Determine os tipos de decaimento, assim como as energias de decaimento, para os decaimentos β dos dois núcleos instáveis.

9. No exemplo 16-3 foi visto que o decaimento β do ${}^4Be^7$ ao ${}^3Li^7$ ocorre apenas por captura eletrônica, uma vez que a diferença de massa atômica é $0{,}00093u$, valor este inferior ao dobro da massa de repouso de um elétron. Considere um núcleo de ${}^4Be^7$, inicialmente em repouso, que captura um elétron K e emite um neutrino. (a) Estime a velocidade de recuo do núcleo após terminado o processo. (Sugestão: A energia de recuo do núcleo é desprezível.) (b) Sugira uma técnica para evidenciar a captura eletrônica.

10. A tabela abaixo apresenta três valores determinados experimentalmente de um espectro de momento $R(p_e)$ correspondente à emissão de elétrons durante o decaimento β de um núcleo de Z pouco elevado.

$\frac{p_e}{mc}$	2,8	4,9	6,9
$R(p_e)$	375	500	250

(a) Faça um diagrama Kurie desses valores. (b) Extrapole então a curva para encontrar a extremidade superior K_e^{max} do espectro, determinando então a energia de decaimento E.

11. Vários exemplos de núcleos iniciais e finais em decaimentos β, assim como os spins e paridades de seus estados fundamentais, são apresentados abaixo. Para cada decaimento entre estados fundamentais, verifique se ele é permitido pelas regras de seleção de Fermi ou de Gamow-Teller. No caso de haver proibição estime aproximadamente o fator de inibição da taxa de decaimento. (a) ${}^2He^6$ $(0^+) \rightarrow {}^3Li^6$ (1^+); (b) ${}^4Be^{10}$ $(0^+) \rightarrow {}^5B^{10}$ (3^+); (c) ${}^{16}S^{35}$ $(3/2^+) \rightarrow {}^{17}Cl^{35}$ $(3/2^+)$; (d) ${}^{39}Y^{91}$ $(1/2^-) \rightarrow {}^{40}Zr^{91}$ $(5/2^+)$.

12. (a) Usando a informação dada através de (16-16), relativa ao decaimento β do nêutron, determine o valor FT para esse decaimento. (b) Compare esse resultado com o valor calculado no exemplo 16-4.

13. (a) Use o valor FT obtido no problema 12 para estimar o valor de constante de decaimento β. (b) Compare esse valor com aquele estimado no exemplo 16-5. (c) Como se pode justificar a hipótese de que o elemento de matriz nuclear é essencialmente igual à unidade no caso de decaimento β do nêutron?

14. Considere um conjunto de cargas positivas movendo-se numa região confinada, como prótons em um núcleo, e interagindo com um campo externo de radiação eletromagnética. A densidade de carga sendo ρ, a densidade de corrente será $\sim \rho v$, onde v é a velocidade característica das cargas em movimento. Mostre que a energia de interação entre o momento dipolar magnético das cargas e o campo magnético externo é $\sim v/c$ vezes menor do que a energia de interação entre o momento dipolar elétrico e o campo elétrico externo. Uma vez que os valores dos elementos de matriz correspondentes à radiação dipolar magnética e à radiação dipolar elétrica são proporcionais a essas energias de interação e como as taxas de transição são proporcionais aos "quadrados" dos elementos de matriz, a taxa de transição dipolar magnética é menor do que a taxa de transição dipolar elétrica por um fator da ordem de $\sim (v/c)^2$. (Sugestão: (i) Mostre que a razão entre as energias de interação é igual ao produto da razão entre os momentos dipolares magnético e elétrico e da razão entre as intensidades dos campos magnético e elétrico. (ii) Argumente que a razão entre os momentos dipolares magnético e elétrico é igual à razão entre a densidade de correntes e a densidade de carga. (iii) Estime a razão entre as intensidades dos campos magnético e elétrico para a radiação eletromagnética no vácuo.)

15. Considere um conjunto de cargas positivas q movendo-se em uma região de dimensões lineares $\sim r'$ e interagindo com a componente elétrica de um campo externo de radiação eletromagnética de comprimento de onda $\sim \lambda$. Mostre que a energia de interação entre o momento quadrupolar elétrico das cargas e o campo elétrico externo é $\sim r'/\lambda$ vezes menor do que a energia de interação entre o momento dipolar elétrico e o campo elétrico externo. Devido às razões indicadas no problema 14, esse resultado leva à conclusão de que a taxa de transição quadrupolar elétrica é menor do que a taxa de transição dipolar elétrica por um fator da ordem de $\sim (r'/\lambda)^2$. (Sugestão: (i) Considere um campo elétrico senoidal $E = E_0$ sen $2\pi(x/\lambda - vt)$. (ii) A energia do dipolo elétrico é o produto de E pelo seu momento dipolar $\sim qr'$. (iii) A energia do momento quadrupolar elétrico é $\partial E/\partial x$ vezes seu momento quadrupolar $\sim qr'^2$.)

16. Os spins e as paridades do estado fundamental e dos dois primeiros estados excitados do ${}^{62}Sm^{152}$ são, respectivamente, 0^+, 2^+ e 1^-. Determine os tipos de radiação emitida por ocasião do decaimento γ entre esses estados.

17. Verifique que a parte das regras de seleção de decaimento γ que relaciona L aos spins nucleares traduz a necessidade da conservação do momento angular. Use o fato de que um raio γ, emitido durante uma transição de multipolaridade L, transporta L unidades de momento angular.

18. Demonstre que as integrais em (16-26) e (16-27), que representam componentes dos elementos de matriz quadrupolar elétrico e dipolar magnético, são nulas, a menos que os estados nucleares inicial e final tenham a mesma paridade.

19. Considere uma experiência de absorção ressonante em que o emissor e o absorvente não se encontram em temperaturas baixas e onde estão sendo observadas transições entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental do ${}^{77}Ir^{191}$, tal como foi ilustrado no exemplo 16-7. (a) Calcule qual a velocidade que deve ser imprimida ao emissor a fim de obter um deslocamento Doppler suficiente para compensar o recuo dos núcleos emissores e absorventes de tal forma que a absorção ressonante possa ser realizada. (b) Seria possível obter essa velocidade desejada, colocando-se o emissor sobre a parede interna de uma centrifugadora? (c) Uma ressonância extremamente bem definida poderia ser obtida segundo esse processo?

20. A reação ${}^1H^1 + {}^3Li^7 \rightarrow {}^4Be^7 + {}^0n^1$ é algumas vezes usada para produzir nêutrons monoenergéticos de uma fonte de prótons monoenergéticos. O valor de Q da reação é $-1{,}64$ MeV. Se um alvo de ${}^3Li^7$ é bombardeado por um feixe de prótons de 5 MeV, a que ângulo (em relação ao feixe) nêutrons de 2,5 MeV são emitidos?

21. Use os valores de Q das três reações apresentadas abaixo para calcular a energia disponível

para o decaimento β do $^{14}Si^{31}$.

$$^{1}H^{2} + {}^{15}P^{31} \rightarrow {}^{14}Si^{29} + {}^{2}He^{4} \qquad Q = 8{,}158 \text{ MeV}$$

$$^{1}H^{2} + {}^{14}Si^{29} \rightarrow {}^{14}Si^{30} + {}^{1}H^{1} \qquad Q = 8{,}388 \text{ MeV}$$

$$^{1}H^{2} + {}^{14}Si^{30} \rightarrow {}^{14}Si^{31} + {}^{1}H^{1} \qquad Q = 4{,}364 \text{ MeV}$$

22. Considere uma autofunção onda progressiva unidimensional

$$\psi(x) = e^{ikx} \qquad \text{onde} \qquad k = \sqrt{2m(E-V)}/\hbar$$

Suponha que o potencial V seja *complexo*, podendo ser escrito sob a forma $V = V_R + iV_I$. (a) Mostre que k se torna complexo, podendo se escrever $k = k_R + ik_I$. (b) Mostre então que a amplitude da onda progressiva é uma função exponencial decrescente de x. Autofunções como esta são usadas na descrição da absorção de partículas que atravessam o potencial do *modelo ótico* complexo. (c) A que distância a densidade de probabilidade associada decrescerá de um fator $1/e$?

23. A seção de choque total de fissão do $^{92}U^{235}$ relativa a nêutrons incidentes de 1 MeV é aproximadamente igual a 1 bn. Se um desses nêutrons atravessa uma lâmina uniforme de $^{92}U^{235}$ e de massa por unidade de área igual a 10^{-1} kg/m^2, qual é a probabilidade de que produza uma fissão?

24. Quando um feixe de 10^{-8} A constituído por prótons de 17 MeV incide sobre uma folha alvo de $^{29}Cu^{63}$ de massa por unidade de área igual a 10^{-2} kg/m^2, observa-se que, num detector de 10^{-5} m^2 de área, distante 1 m do alvo e situado a 30° em relação ao feixe incidente, são detectados 240 prótons espalhados elasticamente por minuto. Determine o valor da seção de choque diferencial.

25. Há uma ressonância na seção de choque para nêutrons incidentes sobre $^{92}U^{235}$ para a qual se determinou o seguinte conjunto de parâmetros Breit-Wigner: $E_i = 0{,}29$ eV; $\Gamma = 0{,}140$ eV; $\Gamma_n = 0{,}005$ eV. (a) Mostre que $\Gamma = \Gamma_n + \Gamma_r$, e então determine Γ_r. (b) Calcule a seção de choque total de reação, $\sigma_r(E_i)$, no pico da ressonância. Resultados experimentais mostram que cerca de 75% de $\sigma_r(E_i)$ correspondem à fissão. (c) Calcule a vida-média do núcleo composto formado nessa ressonância.

26. As energias e os spins dos quatro primeiros estados excitados do $^{72}Hf^{180}$ são: 0,093 MeV, $i = 2$; 0,309 MeV, $i = 4$; 0,641 MeV, $i = 6$; 1,085 MeV, $i = 8$. (a) Qual é o acordo entre as razões dessas energias e as predições de (16-33)? Use esta equação para estimar o momento de inércia do núcleo.

27. (a) Use (15-16) com $Q = 0$ para calcular a energia perdida por um nêutron de fissão de 1 MeV ao ser espalhado elasticamente, sob um ângulo típico de 90°, por um núcleo de $^{6}C^{12}$ usado como moderador em um reator nuclear. (b) Qual será a perda de energia num espalhamento a 90°, quando sua energia tiver sido reduzida a 0,001 MeV? (c) Em média, qual deve ser sua energia se se encontrar em equilíbrio térmico a uma temperatura operacional de 500 K? (d) Estime o número de espalhamentos necessário para trazer o nêutron até o equilíbrio térmico.

28. Compare a energia liberada, por quilograma de combustível consumido, na reação de fusão térmica indicada em (16-34) com aquela obtida com a fissão do $^{92}U^{235}$.

17

Partículas Elementares

17

Partículas Elementares

17-1 INTRODUÇÃO

Este capítulo se inicia com uma discussão qualitativa, mas bastante completa, sobre as forças nucleares que agem entre dois núcleons. O assunto situa-se na fronteira entre os campos da física nuclear e da física de partículas elementares e a sua análise constitui um meio natural de abordar o estudo de todas as partículas elementares. Ao longo de nosso estudo, obteremos também uma visão global das propriedades básicas, assim como das inter-relações, das interações fundamentais e das leis de conservação da natureza.

A história da física quântica pode ser vista como uma seqüência de sondagens, cada vez com uma resolução maior, da natureza microscópica da matéria. A primeira etapa foi a descoberta de que a matéria é composta de cerca de 90 átomos diferentes. Nessa ocasião, os átomos eram considerados como sendo as partículas elementares. (O termo *átomos* vem do grego e significa indivisível.) Descobriu-se depois que os átomos eram constituídos de núcleos e elétrons. Em seguida encontrou-se que os núcleos eram constituídos de nêutrons e prótons. Nesse estágio, havia uma situação bastante satisfatória – toda a matéria aparecia como sendo composta de várias combinações de um pequeno número de partículas elementares: o nêutron, o próton e o elétron. Contudo, descobriu-se em seguida que existiam os mésons π. Esta descoberta foi sucedida pela descoberta de vários outros mésons correlatos e de um grande número de partículas relacionadas com os próprios prótons e nêutrons. Atualmente, o número de partículas elementares tornou-se novamente tão grande que é razoável especular se podem ser compostas de várias combinações de um pequeno conjunto de partículas ainda mais elementares – como ocorreu no caso dos átomos. Para finalizar o capítulo e o livro, faremos uma discussão sobre o que pode ser o começo da última etapa dessa seqüência: o postulado de que existe um conjunto de três partículas, chamadas quarks, que seriam verdadeiramente elementares*.

* A lista, desde então, já aumentou e acredita-se na existência de seis quarks. (N. do T.)

17-2 FORÇAS NUCLEÔNICAS

Em nosso estudo sobre os núcleos, obtivemos informações sobre as forças nucleares que atuam entre os núcleons, que chamaremos de *forças nucleônicas**. Como os núcleos são estudados em termos de modelos, e como nos modelos não é explícito o comportamento detalhado dessas forças, nosso aprendizado limitou-se a algumas de suas características gerais, que são:

1. As forças nucleônicas são *fortes*. A energia associada com essas forças é maior 1 ou 2 ordens de grandeza do que aquela associada às forças eletromagnéticas; ela é também cerca de 12 ordens de grandeza maior que aquela associada ao decaimento β e cerca de 40 ordens de grandeza maior que à associada com as forças gravitacionais.

2. As forças nucleônicas são de *curto alcance*. Anulam-se praticamente para distâncias superiores a 2 F; assim, dois núcleons que se cruzam a uma distância maior do que esse alcance não interagem através da força nucleônica.

3. As forças nucleônicas são *atrativas*. Se não fossem atrativas, os núcleos não deveriam existir, uma vez que os núcleons não permaneceriam ligados uns aos outros.

4. As forças nucleônicas são *independentes da carga*. Uma evidência em favor desse comportamento é dada pela tendência que os núcleos de Z pouco elevado têm de possuir $N = Z$, assim como as semelhanças existentes entre os primeiros níveis de energia dos pares de núcleos espelhos.

5. As forças nucleônicas *saturam-se*. Por este termo descreve-se o fato de um núcleon em um núcleo típico experimentar interações atrativas com apenas um número limitado de outros núcleons. Isto deve ser verdade pois, de outra forma, a energia de ligação média por núcleon $\Delta E/A$ seria proporcional a A ao invés de ser como é, ou seja, aproximadamente independente de A.

Na apresentação acima, a maior parte das informações sobre forças nucleônicas foi obtida a partir de estudos de sistemas complicados, como é o caso de um núcleo típico. Outras informações mais detalhadas são obtidas através da análise de sistemas mais simples contendo apenas dois núcleons, nos quais as forças nucleônicas apresentam efeitos que podem ser observados mais diretamente. O mais simples desses sistemas é o estado fundamental do núcleo de *deutério* $^1H^2$, ou *dêuteron*, formado por um próton e um nêutron ligados entre si pela força nucleônica. Nosso objetivo nessa seção será o estudo desse sistema, bem como o de outros sistemas contendo dois núcleons não ligados. Com o propósito de evitar cálculos complicados de mecânica quântica, manteremos uma discussão apenas qualitativa. Não obstante, seremos capazes de ver como as análises de certas experiências críticas têm sido usadas na determinação das forças nucleônicas. No final desta seção faremos um resumo contendo uma decrição quantitativa dos aspectos mais importantes dessas propriedades. Na seção seguinte, consideraremos a teoria mesônica para explicar a origem das forças nucleônicas.

O estado fundamental do dêuteron é caracterizado pelas seguintes quantidades determinadas experimentalmente:

Energia de ligação: $\Delta E = 2{,}22$ MeV
Spin nuclear: $i = 1$
Paridade nuclear: positiva
Momento dipolar magnético: $\mu = +0{,}857\mu_n$

* Emprega-se também o termo *forças nucleares*. (N. do T.)

Momento quadrupolar elétrico: $q = 2{,}7 \times 10^{-31}$ m^2
Raio à meia altura da distribuição de carga: $a = 2{,}1$ F

O fato de que o dêuteron possui um momento quadrupolar elétrico não nulo significa que sua função densidade de probabilidade não é esfericamente simétrica. Isto nos diz imediatamente que o potencial núcleon-núcleon, que determina a força que atua entre os dois núcleons, também não é esfericamente simétrico. O fato importante é que todos os potenciais esfericamente simétricos possuem autofunções $l = 0$ para os seus estados fundamentais e que as funções densidade de probabilidade correspondentes a essas autofunções são todas elas esfericamente simétricas (um exemplo é o potencial coulombiano e o estado fundamental esfericamente simétrico do átomo com um elétron). Entretanto o desvio observado com relação a essa simetria esférica não é grande.

A medida deste desvio é a quantidade q/r'^2 (veja figura 15-20), que possui um valor de aproximadamente 6% se considerarmos r' igual ao raio à meia altura a da distribuição de carga. Cálculos mostram que o momento quadrupolar elétrico medido pode ser reproduzido teoricamente se o dêuteron permanecer 96% de seu tempo em um estado $l = 0$ e 4% de seu tempo em um estado $l = 2$. Essa mistura de estados também reproduz a paridade positiva uma vez que, para ambos estados componentes, l é par. Como o spin nuclear de seu estado fundamental é 1, ambos os estados componentes precisam ter $j = 1$. Os diagramas de adição vetorial da figura 17-1 ilustram as relações entre os números quânticos l e j em ambos os estados, mostrando que nos dois casos os spins intrínsecos do próton e do nêutron são essencialmente paralelos e que o número quântico que especifica o momento angular de spin intrínseco total é $s = 1$. Em notação espectroscópica, o estado dominante é $^3S_1$ e o estado menos provável é $^3D_1$. (O índice superior fornece o valor de $2s + 1$; a letra indica o valor de l, sendo que S significa $l = 0$, P significa $l = 1$, D significa $l = 2$, etc.; o índice inferior fornece o valor de j.) Os cálculos também mostram que essa mistura de estados reproduz o momento dipolar magnético medido, $\mu = +0{,}857\mu_n$. Este valor difere de cerca de 3% daquele que seria obtido se o dêuteron possuísse um estado $^3S_1$ puro, com os spins do próton e do nêutron essencialmente paralelos e sem movimento orbital; observe que nesse estado μ seria exatamente a soma dos momentos dipolares magnéticos do próton e do nêutron: $+2{,}7896\mu_n - 1{,}9103\mu_n = +0{,}8793\mu_n$. Concluímos dessas considerações que o potencial núcleon-núcleon não é exatamente um potencial esfericamente simétrico, uma vez que não corresponde a um estado fundamental S puro para o dêuteron. Entretanto, como a quantidade de estado D que ele exige é pequena, a assimetria do potencial deve ser pequena. Para a maioria das finalidades, essa assimetria pode ser ignorada.



FIGURA 17-1. Diagramas de adição vetorial mostrando os números quânticos dos momentos angulares de spin (s), orbital (l) e total (j) dos dois estados componentes do dêuteron. No estado dominante, $l = 0$. Como $j = 1$, é necessário $s = 1$ para esse estado. A notação espectroscópica desse estado é $^3S_1$. O estado menos provável corresponde a $l = 2$. Como $j = 1$, é também necessário que $s = 1$. Este segundo estado é designado por $^3D_1$.

Vamos então considerar o dêuteron como sendo um sistema no qual os núcleons são ligados num estado $^3S_1$ de um potencial núcleon-núcleon $V(r)$ esfericamente simétrico, onde r é a distância entre seus centros. Esse potencial determina a força que atua entre os dois núcleons. Alguma informação sobre ele é obtida investigando se a energia de seu estado fundamen-

tal corresponde a uma energia de ligação igual ao valor medido $\Delta E = 2{,}22$ MeV. Informações adicionais são obtidas investigando também se a autofunção do estado fundamental corresponde a um raio à meia altura de distribuição de carga igual ao valor medido $a = 2{,}1$ F. Estes dois valores experimentais não são suficientes para determinar a forma do potencial núcleon-núcleon, isto é, para determinar a dependência radial da função $V(r)$. Se, no entanto, supusermos por simplicidade que $V(r)$ tem a forma de um poço quadrado, como mostra a figura 17-2, então o raio r' e a profundidade V_0 são determinados como sendo aproximadamente iguais a 2 F e a 40 MeV. Valores mais precisos serão fornecidos após a introdução de outras informações experimentais capazes de determinar um pouco melhor a forma do potencial. Aliás, pode-se também verificar que um potencial que reproduz os valores de ΔE e a tem a propriedade de ter seu estado fundamental como sendo o único estado ligado (veja a figura 17-2). Este resultado concorda com o fato verificado experimentalmente de que o dêuteron não apresenta estados excitados ligados.

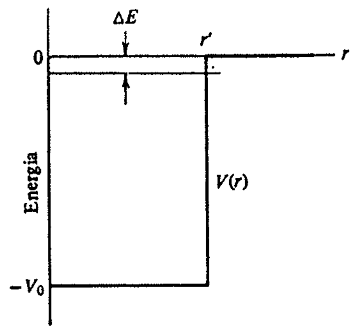


FIGURA 17-2. Um potencial poço quadrado de raio r' e de profundidade V_0; seu estado fundamental corresponde a um autovalor de energia de ligação ΔE. Para o dêuteron, esse estado é o único estado ligado ao potencial.

Vimos que os spins do próton e do nêutron são essencialmente paralelos num estado ligado $^3S_1$ do dêuteron. Sabemos que não existem dêuterons ligados nos quais os spins dos núcleons sejam essencialmente antiparalelos, isto é, num estado $^1S_0$, pois até o presente momento nenhum dêuteron foi observado com um spin nuclear nulo indicando que pudesse estar num tal estado. Qual é a razão da ausência de um estado ligado $^1S_0$? Uma explicação possível seria a de que o *potencial núcleon-núcleon é dependente do spin, sendo sensivelmente mais fraco quando os dois núcleons interagem com spins essencialmente antiparalelos (num estado singlete).* Se o potencial é suficientemente fraco para impedir que os núcleons formem um sistema ligado, a ausência do estado ligado $^1S_0$ pode ser explicada. (Um potencial unidimensional possui pelo menos um estado ligado, não importando quão fraco ele seja, porque a autofunção pode penetrar profundamente nas regiões proibidas classicamente de ambos os lados da região de ligação. Entretanto, devido às diferentes geometrias da autofunção, um potencial tridimensional pode ter apenas um estado ligado se ele for suficientemente forte. Tal fato pode ser compreendido através da inspeção da forma de $rR(r)$ para o estado S mais baixo de um poço quadrado tridimensional, forma essa ilustrada na figura 15-17. Como $rR(r) = 0$ em $r = 0$, essa função precisa ter uma curvatura suficiente dentro da região de ligação para tornar possível uma concordância com uma função exponencial decrescente na região proibida. Isto por sua vez implica que, para uma certa largura, a região de ligação seja suficientemente profunda.) Uma evidência qualitativa adicional apoiando a idéia da dependência com o spin do potencial núcleon-núcleon é dada pela ausência de um estado ligado para um sistema de dois prótons ou de dois nêutrons. Nesses dois sistemas o princípio de exclusão exige que eles se apresentem num estado $^1S_0$, no qual os spins dos dois núcleons idênticos sejam essencialmente antiparalelos. Neste estado, o potencial é possivelmente muito fraco para permitir uma ligação.

Evidências quantitativas da dependência com o spin do potencial núcleon-núcleon são obtidas através da análise de dados correspondentes ao espalhamento por prótons, de nêutrons não ligados e de pequena energia cinética. Se as orientações dos spins dos nêutrons do feixe incidente e dos prótons no alvo de espalhamento são distribuídas aleatoriamente, então os quatro estados de spin possíveis do sistema de dois núcleons serão igualmente prováveis. Esses núcleons estarão na maior parte das vezes (três vezes em quatro) interagindo em um dos três estados $^3S_1$ (estados tripletes nos quais os spins dos núcleons se encontram essencialmente paralelos, sendo que o spin total pode ter três diferentes componentes z: $-\hbar, 0, +\hbar$). Ocasionalmente (uma vez em quatro), os núcleons estarão interagindo no estado $^1S_0$ (estado singlete no qual os spins dos núcleons se encontram essencialmente antiparalelos, sendo que o spin total tem apenas uma única componente z que é nula). A seção de choque total de espalhamento σ, que é proporcional à probabilidade total de que o nêutron seja espalhado por um próton, é apresentada na figura 17-3. Como algumas das interações ocorrem no estado singlete, estes dados fornecem informações que, ao serem analisadas, mostram que o potencial correspondente ao estado singlete é cerca de 40% mais fraco do que o potencial correspondente ao triplete. Isto é, se ambos os potenciais são poços quadrados de mesmo raio, a profundidade é cerca de 40% menor para o potencial correspondente ao estado singlete. Concluímos assim que o potencial núcleon-núcleon depende realmente da orientação relativa dos spins dos dois núcleons que interagem.

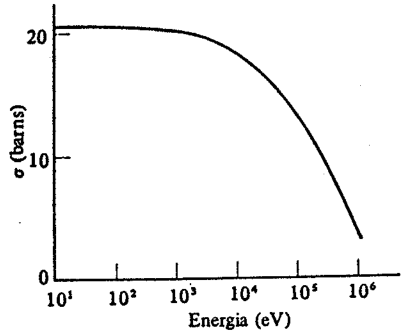


FIGURA 17-3. Valores medidos da seção de choque total σ de espalhamento de nêutrons por prótons. Os valores são apresentados em função da energia do nêutron incidente.

A informação quantitativa sobre a dependência com o spin é confirmada pela análise do espalhamento de prótons de baixa energia por outros prótons. Dessa análise também resultam novas evidências consolidando a idéia de que o *potencial núcleon-núcleon é independente da carga*; isto é, não há diferenças se se tratam de prótons ou de nêutrons. O fato essencial é que o potencial núcleon-núcleon que reproduz os valores medidos da seção de choque

de espalhamento nêutron-próton também reproduz os valores da seção de choque de espalhamento próton-próton. Isto não significa que as seções de choque sejam as mesmas. No espalhamento próton-próton, o potencial coulombiano, que existe além do potencial núcleon-núcleon, afeta o espalhamento em ângulos pequenos e o princípio de exclusão também afeta o espalhamento pois provoca a supressão de certos estados quânticos.

O espalhamento de um núcleon de baixa energia por um outro núcleon não fornece informações sobre a forma do potencial núcleon-núcleon. Observado em um sistema de referência no qual o centro de massa do sistema é estacionário, o espalhamento é independente do ângulo, ou seja, é isotrópico. Assim, a seção de choque diferencial de espalhamento $d\sigma/d\Omega$, que é proporcional à probabilidade de espalhamento aos diferentes ângulos, é a mesma para todos os ângulos nesse sistema de referência. A seção de choque diferencial fornece então apenas uma informação experimental que é o valor medido de $d\sigma/d\Omega$. Esta quantidade medida será usada para determinar apenas o valor de uma única quantidade teórica que é a intensidade do potencial (que é $V_0r'^2$ para um potencial tipo poço quadrado). A razão pela qual o espalhamento é isotrópico nesse sistema de referência, chamado referencial do centro de massa, é que, em energias baixas, o comprimento de onda λ de de Broglie associado ao espalhamento é muito maior do que o raio r' do potencial associado às forças que produzem o espalhamento. Se $\lambda \gg r'$, então a separação angular entre dois mínimos adjacentes da figura de difração no espalhamento é, segundo (15-4), $\theta \simeq \lambda/r' \gg 1$. Como o intervalo angular de espalhamento é apenas π, essa desigualdade traduz essencialmente a ausência de mínimos. Em outras palavras, o potencial aparece para a onda incidente como sendo um ponto e, assim, o espalhamento só pode ser isotrópico. Se a energia do núcleon espalhado for entretanto suficientemente alta para que λ seja menor do que r', então $\theta \simeq \lambda/r' < 1$. Nessas circunstâncias, a figura de difração terá estrutura e $d\sigma/d\Omega$ conterá informações sobre a forma do potencial que provoca o espalhamento. Dessa maneira, apenas *núcleons de alta energia têm poder de resolução suficiente para serem sondas eficientes no estudo das formas do potencial núcleon-núcleon.* Mostraremos no exemplo 17-2 que se o raio do potencial é considerado como sendo igual a 2 F, podemos esperar que a seção de choque diferencial de espalhamento $d\sigma/d\Omega$ deixe de ser isotrópica quando a energia cinética do núcleon incidente for superior a $\sim$40 MeV.

As primeiras experiências de espalhamento nêutron-próton de alta energia foram efetuadas com nêutrons incidentes possuindo energia cinética de 90 MeV. Esperava-se que uma tal experiência pudesse fornecer informações sobre a dependência radial do potencial nucleônico, mas, como veremos, ela na realidade nos ensina sobre um aspecto diferente da forma deste potencial. Esperava-se também que a seção de choque diferencial do espalhamento $d\sigma/d\Omega$ tivesse uma forma parecida com uma figura de difração, na qual $d\sigma/d\Omega$ aumentasse à medida que os ângulos de espalhamento fossem diminuindo. A razão pela qual se esperava essa preferência pelos ângulos dianteiros é indicada na figura 17-4. Se a profundidade do potencial núcleon-

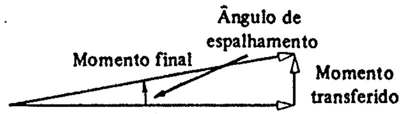


FIGURA 17-4. Ilustração mostrando por que o ângulo de espalhamento deve ser pequeno se um núcleon é espalhado por um potencial capaz de transferir ao núcleon apenas um momento cujo módulo é pequeno em comparação com o momento inicial. Esta é a situação que se esperaria encontrar no caso da energia cinética do núcleon ser muito maior do que a profundidade do potencial.

núcleon $V(r)$ é sensivelmente menor do que a energia cinética do nêutron incidente, o momento linear máximo que o potencial pode transferir ao nêutron tem um módulo que é sensivelmente menor do que o módulo de seu momento linear inicial. Nessas circunstâncias, uma grande variação na direção do momento linear do nêutron não seria possível. A figura 17-5 mostra a $d\sigma/d\Omega$ determinada experimentalmente para um espalhamento nêutron-próton a 90 MeV. Estes resultados, como de hábito, são apresentados no referencial do centro de massa. A parte superior da figura 17-6 ilustra que, no referencial do centro de massa, o argumento apresentado conduz à previsão de uma preferência pelos ângulos dianteiros. Entretanto as medidas mostram que *$d\sigma/d\Omega$ para o espalhamento nêutron-próton é aproximadamente simétrica em relação ao ângulo de espalhamento de* 90°. Verificou-se pois uma preferência acentuada para grandes ângulos de espalhamento.

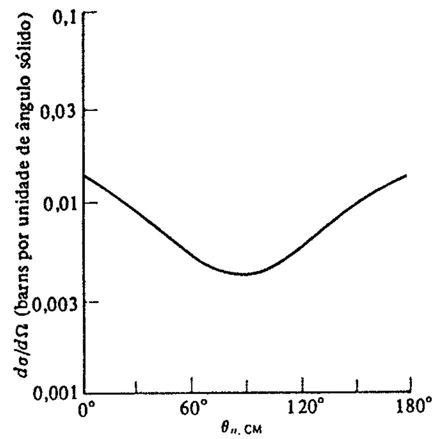


FIGURA 17-5. Valores experimentais da seção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$ de espalhamento de nêutrons por prótons. A energia dos nêutrons incidentes é de 90 MeV. Os dados são obtidos em um referencial no qual o alvo de prótons se encontrava em repouso. Eles foram em seguida transpostos para um outro referencial no qual o centro de massa do sistema é estacionário. A quantidade $\theta_{n,CM}$ é o ângulo de espalhamento do nêutron neste sistema.

A parte inferior da figura 17-6 representa a interpretação física sobre a origem da preferência constatada pelo espalhamento em grandes ângulos. *Na metade dos casos aproximadamente o nêutron se transforma num próton e o próton em um nêutron,* quando os dois núcleons se aproximam suficientemente. Embora o momento transferido em cada espalhamento seja pequeno, quando a troca ocorre ela tem por efeito produzir um grande ângulo de espalhamento. Numa seção posterior, veremos que tanto um nêutron pode se transformar num próton, através da emissão de um méson carregado eletricamente, como um próton pode se transformar em um nêutron através da absorção desse mesmo méson.

Uma interpretação mais formal dos resultados obtidos nas experiências de espalhamento nêutron-próton é que o potencial núcleon-núcleon V que produz o espalhamento tem uma forma que pode ser escrita aproximadamente por

$$V \simeq \frac{V(r) + V(r)P}{2} \qquad (17\text{-}1)$$

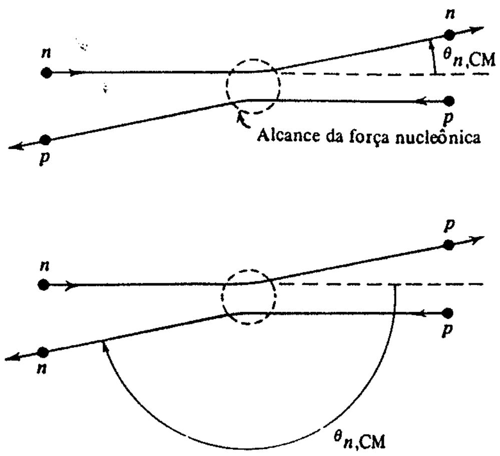


FIGURA 17-6. *Parte superior*: Espalhamento nêutron-próton visto no referencial do centro de massa. Se as energias cinéticas dos núcleons são grandes em comparação com a profundidade do poço de potencial, os momentos transferidos são pequenos, o que implica que os ângulos de espalhamento do próton e do nêutron também o sejam. *Parte inferior*: Idem, para um espalhamento no qual durante a interação o nêutron tenha se transformado em próton e vice-versa. Embora os momentos transferidos ainda sejam pequenos, a operação de troca faz com que os ângulos de espalhamento sejam grandes.

onde P é um *operador de troca* que transforma um próton em um nêutron e um nêutron num próton e onde $V(r)$ é o potencial núcleon-núcleon ordinário já discutido anteriormente. O potencial núcleon-núcleon V assim constituído participa de expressões ligadas à seção de choque de espalhamento através do elemento de matriz

$$\psi_f^* V \psi_i$$

onde ψ_i é a autofunção que descreve o sistema nêutron-próton inicial (antes do espalhamento) e ψ_f^* é o complexo conjugado da autofunção correspondente ao sistema nêutron-próton final (após o espalhamento). Assim, é interessante considerar a quantidade

$$V\psi_i \simeq \left[\frac{V(r) + V(r)P}{2}\right]\psi_i = \frac{V(r)}{2}\psi_i + \frac{V(r)}{2}P\psi_i$$

a qual pode ser reescrita sob a forma

$$V\psi_l \simeq \frac{V(r)}{2}\psi_l + \frac{V(r)}{2}P\psi_l \tag{17-2}$$

onde o número quântico l foi usado para indexar o momento angular orbital do sistema inicial. Como uma troca entre o nêutron e o próton de massas iguais é equivalente a uma troca de sinais das coordenadas que especificam suas posições relativas a uma origem situada no centro de massa do sistema, a operação de troca é equivalente, nessas circunstâncias particulares, à ope-

ração paridade. Conseqüentemente, a relação habitual (8-47) entre o número quântico momento angular orbital e paridade é aplicável, o que resulta

$$P\psi_l = (-1)^l\psi_l$$

Isto é, a paridade de uma autofunção ψ_l de um potencial esfericamente simétrico é positiva se l for par, e é negativa se l for ímpar. Assim, o operador paridade (ou operador de troca) mantém a autofunção inalterada na segunda parcela do segundo membro de (17-2), se l for par, e produz uma inversão de sinal dessa parcela se l for ímpar. Temos então que

$$V\psi_l \simeq \frac{V(r)}{2}\psi_l + \frac{V(r)}{2}P\psi_l = \frac{[1 + (-1)^l]}{2}V(r)\psi_l$$

Deste resultado podemos ver que o potencial núcleon-núcleon pode ser escrito aproximadamente, sem o uso do operador de troca, numa forma denominada *potencial de Serber*

$$V \simeq \frac{[1 + (-1)^l]}{2}V(r) \tag{17-3}$$

Observe que $V \simeq 0$ se l for ímpar. Concluímos que *o potencial núcleon-núcleon depende fortemente do momento angular orbital dos dois núcleons que interagem, sendo este medido no referencial do centro de massa. O potencial é aproximadamente nulo quando o número quântico do momento angular orbital l tem um valor ímpar.* (Veremos posteriormente que $V \simeq 0$ para um valor ímpar de l somente se for efetuada uma média de seu efeito sobre todos os estados quânticos correspondentes a esse valor de l, como é o caso da maioria das situações.)

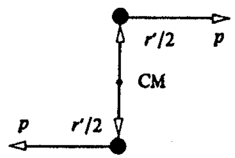


FIGURA 17-7. Dois núcleons, cada qual com um momento linear do módulo p, cruzando-se a uma distância r'. Cada um dos núcleons possui um momento angular orbital de módulo $pr'/2$ em relação ao centro de massa do sistema. O módulo do momento angular orbital do sistema formado por esses dois núcleons é $L = pr'$.

Um argumento clássico, ilustrado pela figura 17-7 no referencial do centro de massa, mostra que existe uma expressão para o maior valor possível do momento angular orbital L de um sistema de dois núcleons de momento linear p que interagem. A expressão é $L \simeq pr'$, onde r' é a separação máxima segundo a qual os dois núcleons podem interagir e que é igual ao alcance da força nucleônica ou igual ao raio do potencial núcleon-núcleon. Como L relaciona-se com o número quântico l através da expressão $L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$, torna-se fácil avaliar, para um dado valor de r', o valor máximo possível l_{max} do número quântico em função dos momentos lineares ou das energias cinéticas dos dois núcleons.

EXEMPLO 17-1

Dois núcleons interagem com uma força nucleônica cujo alcance é $r' = 2{,}0$ F, num estado em que o número quântico do momento angular possui o seu maior valor possível. Se este valor é $l_{max} = 1$, qual deve ser a energia cinética de cada núcleon no referencial do centro de massa? Qual a energia cinética total nesse mesmo sistema? Determine a energia cinética do núcleon incidente (em um feixe) no referencial do laboratório, ou seja, num sistema de referência no qual o outro núcleon se encontre inicialmente em repouso (em um alvo).

Na expressão

$$L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$$

introduzindo o valor $l = l_{max} = 1$, temos

$$L = \sqrt{1(1+1)}\,\hbar = \sqrt{2}\,\hbar$$

Por outro lado

$$L \simeq pr'$$

ou seja

$$p \simeq \frac{L}{r'} = \frac{\sqrt{2}\,\hbar}{r'}$$

Então a energia cinética de cada núcleon no referencial do centro de massa (CM) é

$$K = \frac{p^2}{2M} \simeq \frac{2\hbar^2}{2Mr'^2}$$

$$\simeq \frac{(1{,}05 \times 10^{-34}\ \text{J-s})^2}{1{,}7 \times 10^{-27}\ \text{kg} \times (2{,}0 \times 10^{-15}\ \text{m})^2} = 1{,}6 \times 10^{-12}\ \text{J}$$

$$= 10\ \text{MeV}$$

A energia cinética total nesse referencial é simplesmente

$$K_{\text{total CM}} = 2K \simeq 20\ \text{MeV}$$

Não existe dificuldade em mostrar que, numa colisão, se os dois núcleons possuem a mesma massa, a energia cinética do que se move, com relação a um referencial no qual o outro núcleon se encontra inicialmente em repouso, é o dobro da energia cinética total em relação ao referencial do centro de massa. Assim, a energia do núcleon incidente é

$$K_{\text{incidente}} = 2K_{\text{total CM}} \simeq 40\ \text{MeV}$$

▲

EXEMPLO 17-2

Mostre que a condição $l_{max} = 0$ é equivalente à condição $\theta \simeq \lambda/r' \gg 1$, a qual implica que a seção de choque diferencial de espalhamento $d\sigma/d\Omega$ seja isotrópica.

De acordo com o cálculo efetuado no exemplo 17-1, notamos que se a energia cinética K de cada núcleon no referencial do centro de massa é inferior a ~ 10 MeV, então cada um deles terá um momento p tal que

$$p < \frac{\sqrt{2}\,\hbar}{r'} = \frac{h}{\sqrt{2}\pi r'}$$

ou seja

$$\frac{h}{pr'} > \sqrt{2}\pi$$

Usando a relação de de Broglie para estimar o comprimento de onda λ dos núcleons a partir de seus momentos p, obtemos

$$\frac{\lambda}{r'} > \sqrt{2}\pi$$

podemos então considerar que

$$\frac{\lambda}{r'} \gg 1$$

De acordo com (15-4), a separação entre dois mínimos adjacentes na figura de espalhamento é $\theta \simeq \lambda/r'$, o que nos permite escrever

$$\theta \simeq \frac{\lambda}{r'} \gg 1$$

Como foi mencionado há algumas páginas atrás, essa desigualdade significa que não existem mínimos, ou seja, que a seção de choque diferencial de espalhamento $d\sigma/d\Omega$ é isotrópica. Vimos no exemplo 17-1 que $K \simeq 10$ MeV é a condição para ter $l_{max} = 1$ (supondo que o alcance da força nucleônica seja $r' = 2$ F). Assim, para $K < 10$ MeV apenas podemos ter $l_{max} = 0$. Mostramos dessa forma que $l_{max} = 0$ é equivalente a $\theta \simeq \lambda/r' \gg 1$.

Concluímos no exemplo 17-1 que, quando a energia de cada núcleon é 10 MeV no referencial do centro de massa, a energia cinética do núcleon incidente no referencial do laboratório é 40 MeV. Podemos então também concluir que devemos esperar que $d\sigma/d\Omega$ se afaste de uma distribuição isotrópica somente quando a energia cinética do núcleon incidente for igual ou superior a cerca de 40 MeV. ▲

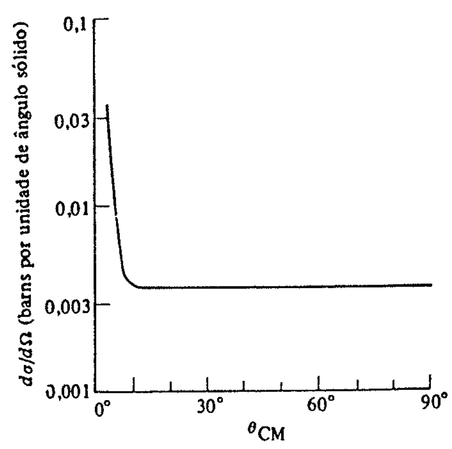


FIGURA 17-8. Valores experimentais da seção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$ para o espalhamento próton-próton. O sistema de referência considerado é o referencial do centro de massa. A energia dos prótons incidentes é de 330 MeV.

O exemplo 17-1 mostra que, para um potencial núcleon-núcleon de raio $r' = 2$ F, temos $l_{max} = 0$ a menos que a energia cinética de cada um dos dois núcleons que interagem seja superior a cerca de 10 MeV no referencial do centro de massa. Cálculos análogos mostram que $l_{max} = 1$, a menos que essas energias sejam superiores a cerca de 30 MeV e que $l_{max} = 2$, a menos que elas excedam cerca de 60 MeV. (Todos estes valores são apenas aproximados, uma vez que eles são determinados a partir de argumentos semiclássicos.) Consideremos agora um par de núcleons em um núcleo, onde a soma de suas energias cinéticas no referencial de seu centro de massa geralmente não ultrapassa 30 MeV. Logo eles interagem habitualmente entre si apenas nos estados $l = 0$ e $l = 1$. Entretanto o potencial de Serber (17-3) é aproximadamente nulo para $l = 1$. Conseqüentemente os núcleons em um núcleo na realidade interagem fortemente entre si em apenas metade dos estados quânticos entre aqueles que as considerações de momento angular (assim como as considerações do princípio de exclusão, se eles são da mesma espécie) permitiriam contribuir às interações totais. Esta propriedade do potencial núcleon-núcleon contribui para que as forças nucleônicas se saturem, pois, devido a ela, a força nucleônica atrativa é suprimida em metade das interações. Entretanto, para obter a saturação – comportamento que foi mencionado no início desta seção e que é responsável por uma das mais básicas propriedades do núcleo – é necessário que algumas das forças nucleônicas sejam repulsivas, ou seja, é necessário haver uma *parte repulsiva* no potencial núcleon-núcleon.

O estudo do espalhamento próton-próton no caso de energias relativamente altas mostrou que a dependência radial do potencial núcleon-núcleon é tal que existe uma região repulsiva no seu centro. A figura 17-8 apresenta a seção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$, expressa no referencial do centro de massa e obtida experimentalmente, referente ao espalhamento de prótons de 330 MeV por um alvo de prótons. Apenas os ângulos entre 0° e 90° são apresentados. A simetria do sistema de dois prótons implica que $d\sigma/d\Omega$ seja simétrica em relação a 90°, qualquer que seja a forma do potencial núcleon-núcleon, já que para cada próton espalhado em um ângulo θ, no outro é necessariamente espalhado em um ângulo $180° - \theta$. Para ângulos inferiores a $\sim 10°$, $d\sigma/d\Omega$ segue a dependência angular muito rápida do espalhamento coulombiano. Nessa região angular, a distância de aproximação mínima durante a interação é maior do que o alcance das forças nucleônicas. Para ângulos maiores, os espalhamentos envolvem colisões mais próximas nas quais as forças nucleônicas dominam e *encontrou-se que $d\sigma/d\Omega$ para o espalhamento próton-próton é essencialmente isotrópica.*

Esta isotropia surpreendente do espalhamento próton-próton de alta energia foi mostrada por Jastrow como prova da *existência de um caroço fortemente repulsivo no potencial núcleon-núcleon*. Ou seja, o potencial tem uma dependência radial que se assemelha àquela indicada na figura 17-9. Não é difícil compreender qualitativamente os pontos essenciais do argumento de Jastrow. Com uma energia cinética de 330 MeV, a energia cinética de cada um dos prótons no referencial do centro de massa é 82 MeV e $l_{max} = 3$. Os dois prótons só podem então interagir em estados cujos momentos angulares orbitais são dados por $l = 0, 1, 2$ e 3. Como o potencial de Serber é aproximadamente nulo para $l = 1$ e 3 as interações relevantes ocorrem apenas nos estados $l = 0$ e 2. Se apenas o estado $l = 0$ estivesse envolvido, $d\sigma/d\Omega$ seria isotrópica, porque o espalhamento seria como se l_{max} fosse nulo, ou seja, $\theta \simeq \lambda/r' \gg 1$. Entretanto, nesse caso, o valor de $d\sigma/d\Omega$ poderia ser apenas a metade do valor observado. Na realidade, a isotropia de $d\sigma/d\Omega$ resulta de uma interferência destrutiva entre as ondas espalhadas numa interação com o estado $l = 0$ e as ondas espalhadas numa interação com o estado $l = 2$. A interferência suprime a tendência discutida acima de $d\sigma/d\Omega$ ser importante para ângulos pequenos. A figura 17-10 indica como um potencial, com um caroço repulsivo e com altura muito maior do que a energia cinética do próton incidente, afeta a autofunção do estado $l = 0$. A região repulsiva "expele" a autofunção analogamente ao que ocorre na borda de um poço infinito, e a região atrativa "puxa" a autofunção através de um aumento de curvatura. Se a

energia do próton incidente é grande em comparação com a profundidade da região atrativa, a influência dessa região é pequena e o efeito resultante é que a autofunção do estado $l = 0$ é afastada. A figura 17-11 mostra como o potencial influencia a autofunção do estado $l = 2$. Como para pequenos valores de r todas essas autofunções têm o comportamento r^l dado por (7-32), a autofunção $l = 2$ tem um valor tão pequeno nas vizinhanças da região repulsiva próxima de $r = 0$ que o fato desta região repulsiva não tem praticamente nenhum efeito sobre ela. Isto é, a autofunção possui valores próximos de zero para pequenos valores de r independente da existência ou não de uma região repulsiva. Em conseqüência, apenas a região atrativa tem um efeito apreciável sobre a autofunção do estado $l = 2$, a qual é puxada pelo potencial. A interferência destrutiva que conduz à isotropia de $d\sigma/d\Omega$ é devida ao fato da autofunção do estado $l = 0$ ser "empurrada", enquanto a autofunção do estado $l = 2$ é puxada. Se o potencial núcleon-núcleon fosse puramente atrativo, as duas autofunções seriam apenas puxadas.

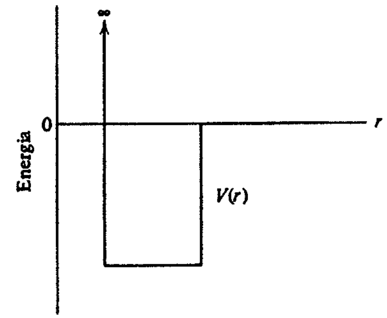


FIGURA 17-9. Um potencial núcleon-núcleon com um caroço infinitamente repulsivo dentro de um poço quadrado atrativo.

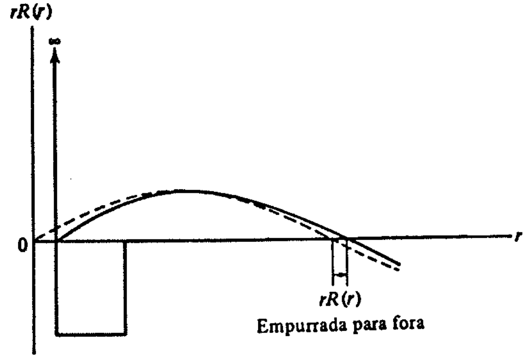


FIGURA 17-10. Efeito de um potencial com um caroço repulsivo sobre a dependência radial da coordenada radial r multiplicada pela parte radial da autofunção $R(r)$ correspondente à autofunção do estado $l = 0$, para um espalhamento próton-próton de alta energia. A curva contínua representa $rR(r)$ em presença desse potencial e, para comparação, a curva tracejada mostra como ela seria na ausência do potencial. Devido ao fato da energia do próton incidente ser grande em comparação com a profundidade da região atrativa do potencial, o efeito do caroço repulsivo é dominante e $rR(r)$ é empurrada para fora.

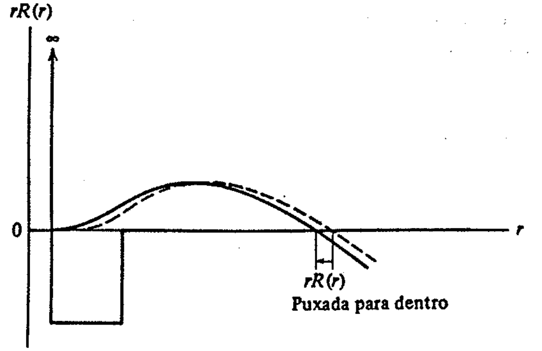


FIGURA 17-11. Efeito de um potencial com um caroço repulsivo sobre $rR(r)$ correspondente à autofunção do estado $l = 2$ para o espalhamento próton-próton de alta energia. A curva contínua representa $rR(r)$ na presença desse potencial e a curva tracejada mostra como ela seria na sua ausência. Como $rR(r)$ é desprezível para valores de r da ordem do raio do caroço porque $R(r) \propto r^l$, a presença ou ausência do potencial é irrelevante nesse trecho. Assim, a região atrativa é dominante e $rR(r)$ é puxada para o interior.

Experiências recentes envolvendo o espalhamento de elétrons de alta energia por dêuterons fornecem uma evidência completamente independente sobre a existência de um caroço fortemente repulsivo no potencial núcleon-núcleon. Essas experiências mostram que existe um vazio no centro da distribuição de carga do dêuteron. Isto significa que o próton evita aproximar-se do centro do dêuteron, provavelmente porque ele experimenta uma repulsão muito forte toda vez que tenta se aproximar do nêutron. Análises tanto das experiências de espalhamento elétron-dêuteron quanto das experiências de próton-próton indicam que o raio do caroço repulsivo é da ordem de 0,5 F.

O caroço repulsivo no potencial núcleon-núcleon é o fator mais importante pela existência da saturação das forças nucleônicas. Em um núcleo, os caroços dos diversos potenciais núcleon-núcleon são responsáveis por grandes contribuições positivas à energia total, caso os núcleons permaneçam confinados a um pequeno volume. Esta é a razão pela qual os núcleons possuem um espaçamento médio centro a centro da ordem de 1,2 F, valor este determinado a partir da densidade de massa do núcleon. Com este espaçamento, qualquer um dos núcleons só pode interagir com um número limitado de outros núcleons, uma vez que o alcance das forças nucleônicas é cerca de 2 F, provocando a saturação das forças nucleônicas. Se não existisse a região repulsiva no potencial núcleon-núcleon, as regiões atrativas provocariam uma forte redução das dimensões nucleares, as quais passariam a ser da ordem do alcance das forças nucleônicas. Nessas circunstâncias, cada núcleon interagiria com a totalidade dos outros núcleons e a energia de ligação por núcleon $\Delta E/A$ seria aproximadamente proporcional a A.

Havíamos visto que o potencial núcleon-núcleon depende do número quântico s que especifica o momento angular de spin de um sistema de dois núcleons (isto é, depende se eles estão num estado singlete ou num triplete) e que também depende do número quântico l que especifica o momento angular orbital do sistema. Certas experiências mostram que o potencial depende até mesmo do número quântico j que especifica o momento angular total do sistema. Dito de uma outra forma, o potencial depende não somente do momento angular de spin **S** e do momento angular orbital **L**, mas também de seu produto escalar **S** · **L** que determina o módulo do momento angular total **J**. Assim, *o potencial núcleon-núcleon contém um termo spin-órbita, proporcional a* **S** · **L**. Este termo faz com que o potencial núcleon-núcleon seja mais atrativo se **S** · **L** é positivo e, ao contrário, mais repulsivo se ele for negativo, analogamente ao caso do termo spin-órbita do potencial nuclear do modelo de camadas. Os termos spin-órbita nucleônico e nuclear

são relacionados, mas essa relação não foi ainda perfeitamente entendida. As experiências referidas acima envolvem basicamente o espalhamento de um feixe de núcleons com spins alinhados por um alvo contendo núcleons também com spins alinhados (feixes e alvos polarizados). Esta circunstância permite a investigação isolada de interações em diferentes estados quânticos, com diferentes momentos angulares de spin, orbitais e totais.

Terminaremos esta seção expondo um resumo do que é conhecido a respeito das forças nucleônicas. Certamente o primeiro fato a observar é que elas são muito complicadas. Quando um núcleon com uma energia cinética de, por exemplo, 200 MeV interage com um outro núcleon, o sistema pode estar em qualquer um dos seguintes estados: $^1S_0, {}^3S_1, {}^1P_1, {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^1D_2, {}^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3$. O potencial núcleon-núcleon é diferente em cada um desses estados e, para cada um deles, sua forma possui uma dependência radial relativamente complicada, além de se afastar de uma simetria esférica. As únicas simplificações são:

1. O potencial núcleon-núcleon é independente da carga; assim, ele não depende dos tipos específicos dos núcleons que interagem.

2. O princípio de exclusão proíbe que em certos estados quânticos haja interação entre núcleons do mesmo tipo. Em particular os estados $^3S_1, {}^1P_1, {}^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3$ são excluídos da lista acima mencionada, quando se tratar de interações nêutron-nêutron ou próton-próton. A razão disso é que se a autofunção espacial de um sistema de dois núcleons idênticos é simétrica com relação a uma troca de índices (l par), então a autofunção de spin precisa ser anti-simétrica com relação a essa troca (singlete); da mesma forma, se a autofunção espacial é anti-simétrica (l ímpar), a autofunção de spin precisa ser simétrica (triplete).

3. O efeito total de todas as interações de estado P é muito pequeno. Entretanto, as experiências com spins alinhados mostram que isto é parcialmente devido às interferências destrutivas entre as interações relativas aos diferentes estados P; elas mostram também que as interações referentes a cada estado P não são tão pequenas.

Se nos satisfizermos apenas com uma descrição aproximada de suas propriedades mais importantes, as forças nucleônicas não se apresentam muito complicadas. As figuras 17-12 e 17-13 apresentam quantitativamente as dependências radiais dos potenciais núcleon-núcleon correspondentes aos estados de l par. A primeira figura mostra o potencial para estados singletes (spins dos núcleons essencialmente antiparalelos), enquanto que a segunda mostra um potencial mais intenso referente aos estados tripletes (spins dos núcleons essencialmente paralelos). Com estes dois potenciais e com um potencial identicamente nulo para todos os estados quânticos

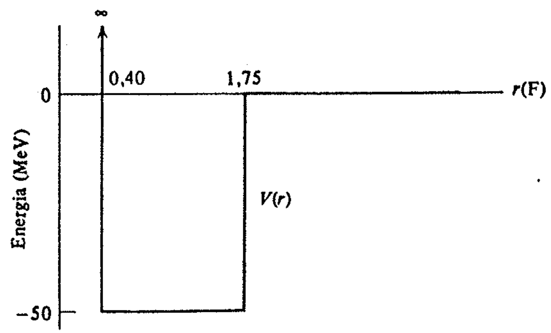


FIGURA 17-12. A dependência radial de um potencial núcleon-núcleon relativo a um estado de l par singlete. Tal forma está em razoável acordo com a experiência.

com l ímpar, os resultados obtidos reproduzem razoavelmente todas as propriedades do dêuteron (com exceção dos dados de experiências sensíveis à polarização dos núcleons).

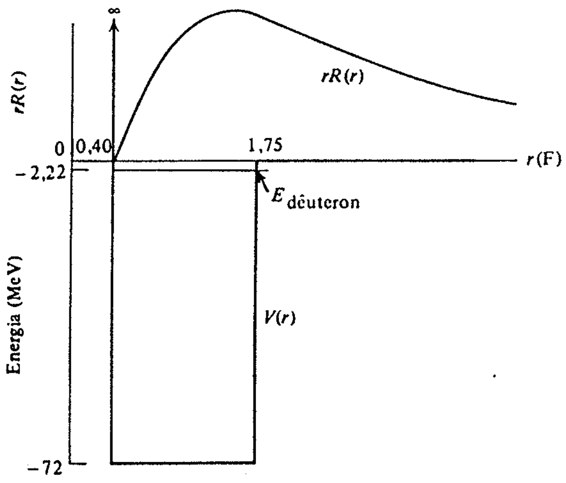


FIGURA 17-13. A dependência radial de um potencial núcleon-núcleon relativo a um estado de l triplete. A forma acima do potencial está em razoável acordo com a experiência. São também apresentados o autovalor e a quantidade $rR(r)$ relativos à autofunção do único estado ligado desse potencial, o qual se encontra localizado a −2,22 MeV. Este estado, que corresponde ao dêuteron, é fracamente ligado; observe também que $rR(r)$ apresenta um máximo que por pouco não se encontra fora da região atrativa (compare com a figura 17-10). O quadrado de $rR(r)$ é $r^2R^*(r)R(r)$ que representa a densidade de probabilidade radial correspondente à probabilidade de se encontrar os dois núcleons no dêuteron com uma separação próxima de r.

A figura 17-13 apresenta ainda o autovalor e a dependência radial da autofunção relativa ao único estado ligado do potencial triplete, isto é, do dêuteron. Observe que a região atrativa é ligeiramente superior ao mínimo necessário para superar o efeito do caroço repulsivo e obter a ligação dos núcleons. Em conseqüência, existe uma apreciável probabilidade de que os dois núcleons no dêuteron tenham uma separação maior do que o alcance das forças nucleônicas.

Naturalmente, os verdadeiros potenciais núcleon-núcleon não podem ter uma dependência radial tão abrupta quanto os potenciais simplificados ilustrados nas figuras 17-12 e 17-13. Numa seção posterior veremos que a teoria mesônica fornece previsões sobre o comportamento desses potenciais para raios relativamente grandes, mostrando que os limites da região atrativa são difusos.

17-3 ISOSPIN

A figura 17-14 mostra esquematicamente os níveis mais baixos para os três sistemas possíveis com dois núcleons: o dinêutron ${}^0n^2$; o dêuteron ${}^1H^2$ e o dipróton ${}^2He^3$. O princípio de exclusão permite apenas ao dêuteron possuir um estado triplete, indexado $s = 1$, e, devido ao fato das forças nucleônicas serem dependentes do spin, apenas este estado possui um nível

de energia suficientemente baixo para que seja ligado. Entretanto todos os três sistemas possuem um nível de energia correspondente a um estado singlete quase ligado e que é indexado $s = 0$. Devido ao fato das forças nucleônicas serem independentes da carga, o nível $s = 0$ se encontra à mesma energia em todos os três sistemas, exceto pelo pequeno efeito da energia de repulsão coulombiana existente apenas no dipróton. A simetria que é aparente nesse conjunto de diagramas de níveis de energia, e que será ainda mais aparente nos outros conjuntos que consideramos posteriormente, pode ser descrita de uma maneira bastante conveniente através do conceito do *isospin T*.

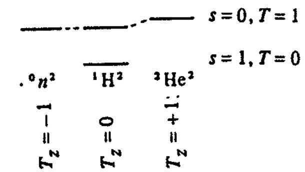


FIGURA 17-14. Diagrama comparativo dos níveis de energia mais baixos dos três sistemas possíveis formados por dois núcleons.

Como seu nome indica, o isospin tem propriedade matemática que são similares àquelas do spin e que nos já são familiares. Entretanto não existe uma relação física direta entre ambos. O isospin é usado para identificar estados quânticos ou níveis de energia que se correspondem em conjunto de *isóbaros*; isto é, em conjuntos de sistemas nucleares que possuem o mesmo número A de núcleons. Para o conjunto apresentado na figura 17-14, o nível mais baixo é dito pertencer a um estado singlete de isospin, especificado por $T = 0$, enquanto que os três níveis relacionados correspondem a um triplete de isospin especificado por $T = 1$. A palavra triplete é apropriada não apenas porque existem três níveis que se correspondem, mas também porque associado a T existe uma componente, chamada T_z, que pode assumir três valores ($T_z = -1, 0, +1$) quando $T = 1$. A componente T_z é usada para identificar um nível particular de um multiplete de isospin, especificando a relação entre o número z de prótons e o número N de nêutrons do isóbaro ao qual o nível pertence. Essa relação é

$$T_z = \frac{Z - N}{2} \tag{17-4}$$

Na figura 17-14, os três níveis $T = 1$ são indexados por $T_z = (0 - 2)/2 = -1$ para o dinêutron, $T_z = (1 - 1)/2 = 0$ para o dêuteron e $T_z = (2 - 0)/2 = +1$ para o dipróton. Para o nível singlete de isospin $T = 0$, existe apenas uma possibilidade para o valor de T_z que é $T_z = 0$ e que corresponde ao dêuteron.

Em geral, a relação entre o valor de T e os possíveis valores de T_z é dada por

$$T_z = -T, -T + 1, \ldots, +T - 1, +T \tag{17-5}$$

Observe que essa relação matemática é análoga àquela entre o número quântico que descreve qualquer vetor momento angular, incluindo o vetor spin, e os possíveis valores do número quântico que descreve sua componente z. Deve ser ressaltada, entretanto, que o isospin *não* é um vetor em algum espaço físico possuindo uma componente ao longo de um eixo de coordenada

desse espaço. Ao contrário, o isospin é uma construção matemática existente em algum espaço fictício, o que não impede que ele seja extremamente útil para a descrição das propriedades de simetria de sistemas que contêm o mesmo número de núcleons. Essas propriedades resultam da maneira simétrica com que o princípio de exclusão trata núcleons idênticos de ambos os tipos, como também da maneira simétrica com que a força nucleônica independente da carga atua sobre todos os núcleons.

Um sistema contendo um único núcleon possui $T = 1/2$, com dois possíveis valores de T_z, $T_z = -1/2$ e $T_z = +1/2$. Segundo (17-4) a primeira possibilidade descreve o nêutron, pois $(Z - N)/2 = (0 - 1)/2 = -1/2$, enquanto que a segunda descreve o próton, pois $(Z - N)/2 = (1 - 0)/2 = +1/2$. Assim, o isospin nos permite falar do nêutron e do próton como sendo duas manifestações referentes à mesma partícula, o *núcleon* $T = 1/2$. A primeira manifestação, chamada nêutron, corresponde a $T_z = -1/2$ e a outra, chamada próton, corresponde a $T_z = +1/2$. Esta maneira de nos expressarmos é análoga àquela que usamos para dizer que um próton com spin "para cima" é a manifestação $m_s = +1/2$ do próton $s = 1/2$, enquanto que o próton com spin "para baixo" é a manifestação $m_s = -1/2$ dessa partícula. Desse ponto de vista, as propriedades de troca de coordenadas em mecânica quântica podem ser expressas de uma maneira bastante geral e que é a seguinte: se a função de onda total do sistema é um produto de uma função de onda espacial por uma função de onda de spin e por uma função de onda de isospin, a simetria de cada uma delas deve ser tal que, pela troca de coordenadas de duas partículas quaisquer, a função de onda total seja mantida anti-simétrica, pois núcleons são férmions.

Como aplicação dessa propriedade, consideremos os níveis do sistema de dois núcleons indicados na figura 17-14. Como todos eles possuem $l = 0$, os estados correspondentes têm autofunções espaciais simétricas. Conseqüentemente, para cada um deles a autofunção de spin simétrica precisa ser associada a uma autofunção de isospin anti-simétrica, ou vice-versa. Para o spin e para o isospin, devido às suas propriedades matemáticas análogas, um estado singlete é descrito através de autofunção anti-simétrica e um estado triplete é descrito por uma autofunção simétrica. Assim, os níveis de spin singlete ($s = 0$) devem corresponder a isospin triplete ($T = 1$) e, inversamente, os níveis de spin triplete ($s = 1$) devem ter isospin singlete ($T = 0$). A inspeção da referida figura demonstrará que esse é realmente o caso.

A utilidade do isospin na identificação de estados quânticos correlatos em conjuntos de sistemas contendo um grande número de núcleons é mostrada na figura 17-15. Ali estão representados esquematicamente alguns dos primeiros estados excitados do conjunto de isóbaros ${}^5B^{14}$, ${}^6C^{14}$, ${}^7N^{14}$, ${}^8O^{14}$ e ${}^9F^{14}$. Os então denominados níveis *análogos isóbaros* de um particular multiplete de isospin são indexados por T e T_z como antes. Exceto por um pequeno aumento sistemático de suas energias em função de T_z, aumento esse devido ao aumento da energia de repulsão coulombiana à medida que Z aumenta, todos os níveis análogos isóbaros têm a mesma energia. A explicação desse fato é que as autofunções totais desses sistemas são todas autofunções idênticas (se desprezarmos os efeitos coulombianos) de uma equação de Schroedinger para as mesmas forças nucleônicas, as quais não dependem de T_z pois são independentes da carga. Contudo, as forças nucleônicas dependem de T, pois são dependentes do spin. Havíamos considerado anteriormente esse fato como sendo uma dependência com o spin; entendemos agora que os requisitos de troca de coordenadas mostram que há também uma dependência com o isospin. A natureza da dependência com o isospin é tal que o estado de menor T corresponde ao menor nível de energia possível do conjunto desses sistemas. As figuras 17-15 e 17-14 ilustram tal comportamento.

A afirmação de que as energias resultantes da interação núcleon-núcleon não dependem de T_z mas sim de T é consistente com a afirmação de que o isospin T é conservado em processos que envolvem essa interação. Para melhor compreender esse fato, comparemos a afirmação de que o momento angular total J é conservado em processos que envolvem uma interação

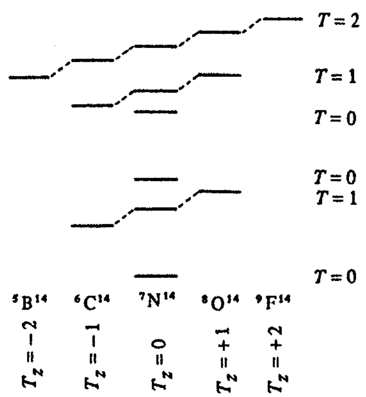


FIGURA 17-15. Os primeiros níveis de energia dos isóbaros $A = 14$. Observe que as posições dos níveis de energia correspondentes aos estados fundamentais se localizam sobre uma parábola, tal como foi discutido em conexão com o decaimento β.

$V(r)$ esfericamente simétrica com a afirmação de que as energias resultantes dessa interação não dependem de sua componente J mas apenas de seu módulo J. A conclusão, porém, de que o isospin é conservado na interação núcleon-núcleon é de uma generalidade maior do que a conclusão baseada nas experiências sobre a independência de carga, de que a interação núcleon-núcleon depende de T mas não de T_z. Dessa forma, tornam-se necessárias outras verificações experimentais adicionais. Veremos que a física de partículas fornece muitas evidências sobre o assunto. Dentro do contexto da física nuclear, algumas evidências podem ser apresentadas como, por exemplo, através da reação

$${}^1H^2 + {}^8O^{16} \rightarrow {}^7N^{14} + {}^2He^4$$

Em todas as situações experimentais, o núcleo incidente ${}^1H^2$ e o núcleo alvo ${}^8O^{16}$ encontram-se nos respectivos estados fundamentais. Se a energia cinética do núcleo incidente não é muito alta, o núcleo emitido ${}^2He^4$ precisa estar também no seu estado fundamental, porque seu primeiro estado excitado possui uma energia da ordem de 20 MeV. Todos estes três núcleos têm $T_z = 0$ em todos os seus estados e, quando se encontram nos seus estados fundamentais, eles têm o menor valor de T compatível com T_z, o que, nesse caso, corresponde a $T = 0$. O mesmo é verdade para o estado fundamental do núcleo residual ${}^7N^{14}$. Entretanto, como podemos constatar na figura 17-15, o primeiro estado excitado do ${}^7N^{14}$ possui $T = 1$. No que diz respeito à conservação de energia, do momento angular ou da paridade, a reação pode produzir o ${}^7N^{14}$ seja no seu estado fundamental, seja no seu primeiro estado excitado. A verificação experimental através dessa reação de que o ${}^7N^{14}$ não é produzido no seu primeiro estado excitado fornece uma forte evidência em favor da conclusão de que a *interação núcleon-núcleon conserva o isospin T.*

17-4 PIONS

Nas seções anteriores, apresentamos uma descrição das propriedades das forças nucleônicas que são observadas experimentalmente. Embora uma análise teórica tenha sido empregada nessa descrição, ela foi essencialmente usada para correlacionar as observações experimen-

tais e não para explicar suas origens básicas. Existe, contudo, uma teoria que obteve sucesso ao explicar como certas propriedades das forças nucleônicas provêm de propriedades mais fundamentais da natureza. Trata-se da *teoria mesônica*, que se originou com o trabalho de Yukawa, em 1935.

Yukawa propôs que um núcleon freqüentemente emitisse uma partícula possuindo uma apreciável massa de repouso e que é agora chamada de *méson* π ou *pion*. Antes de ser reabsorvida pelo núcleon, essa partícula orbita próximo ao núcleon no chamado *campo mesônico* π durante um intervalo de tempo muito curto. Durante esse processo, o núcleon conserva sua massa de repouso original, o que constitui uma violação da lei de conservação da massa-energia, pois há mais massa de repouso presente do que antes da emissão do pion ou depois de sua absorção. O princípio de incerteza tempo-energia mostra, no entanto, que essa violação pode ser possível, com a condição de que ocorra em um lapso de tempo suficientemente curto. Naturalmente, o méson π não pode libertar-se permanentemente do núcleon, porque a lei de conservação massa-energia seria assim permanentemente violada. Se dois núcleons estão entretanto suficientemente próximos para que seus campos mesônicos se superponham, é possível que um méson π passe de um campo a outro sem que permanentemente haja uma variação da energia total do sistema de dois núcleons. Tal interação entre esses campos é ilustrada esquematicamente pela figura 17-16. Na interação, o momento transportado pelo méson π é transferido de um campo a outro e, conseqüentemente, de um núcleon a outro. Mas se há transferência de momento, o efeito é o mesmo que o provocado por uma força agindo entre os núcleons. Assim, de acordo com Yukawa, a *troca* de um pion entre os dois núcleos dá origem à força nucleônica que atua entre eles. (Havíamos chegado a uma idéia similar quando discutimos, na seção 14-1, a respeito da troca de um fônon entre dois elétrons de um par de Cooper.)

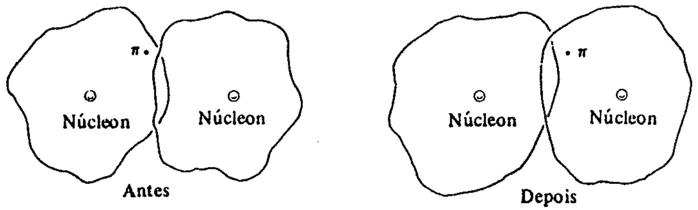


FIGURA 17-16. Uma ilustração esquemática da troca de um méson π entre os campos dos dois núcleons em interação.

Ao fazer essa sugestão, Yukawa foi guiado por duas analogias que dispunha naquele tempo. Uma delas é a ligação covalente existente na molécula de H_2 e em diversas moléculas orgânicas (veja discussão na seção 12-3). Neste processo, uma força é criada a partir da repartição – ou troca – de um elétron entre dois átomos. Uma outra analogia ainda mais próxima relaciona-se com a força coulombiana que atua entre duas partículas carregadas. Segundo a teoria bastante bem sucedida da eletrodinâmica quântica (mencionada na seção 8-7), um campo de fótons circunda cada carga e a força coulombiana resulta da troca de fótons entre os campos.

A eletrodinâmica quântica mostra que o longo alcance da força coulombiana é uma conseqüência do fato de que os fótons têm massa de repouso nula. Yukawa adaptou a teoria ao caso de dois núcleons que interagem através de uma força nucleônica de curto alcance, fazendo a hipótese de que a partícula trocada tenha uma massa de repouso não nula. Quando fez essa sugestão, os pions ainda não tinham sido detectados, mas Yukawa, fazendo um cálculo

similar ao do exemplo abaixo, pôde estimar uma massa de repouso para essas partículas que fosse compatível com o alcance observado.

EXEMPLO 17-3

Use a conservação da energia, levando em consideração as modificações devidas ao princípio de incerteza energia-tempo, para estabelecer uma relação entre o alcance r' da força nucleônica e a massa de repouso m_π do méson π, cujo comportamento é responsável pela origem dessa força. Use então essa relação para estimar o valor de m_π, supondo $r' = 2$ F.

O alcance da força nucleônica é da ordem do raio r' do campo mesônico π que circunda um núcleon, já que os dois núcleons experimentam essa força somente quando seus campos mesônicos se superpõem. Para avaliar o raio do campo, consideremos um processo no qual um núcleon emite um méson de massa de repouso m_π, o qual se afasta até fora dos limites do campo e então retorna ao núcleon, onde é absorvido. Nesse processo, o méson π percorre uma distância da ordem de r'. Enquanto isso acontece, há uma violação da conservação da massa-energia: antes e depois do processo, a energia total do sistema é igual à energia da massa de repouso de um núcleon e não poderia ser também igual à energia da massa de repouso de um núcleon mais, pelo menos, a de um méson π, durante o processo. O princípio de incerteza tempo-energia mostra entretanto que uma violação da conservação de energia por uma quantidade

$$\Delta E \sim m_\pi c^2$$

é possível desde que ela não persista por um intervalo de tempo maior do que Δt, onde

$$\Delta E \Delta t \sim \hbar$$

Isso porque uma tal violação não poderia ser detectada, uma vez que a energia não pode ser medida e... um tempo Δt e ter uma precisão superior a ΔE. Como a velocidade do pion não pode ser superior a c, o tempo necessário para que ele percorra uma distância de ordem de r' é, pelo menos

$$\Delta t \sim \frac{r'}{c}$$

Combinando estas três relações temos

$$m_\pi c^2 \sim \frac{\hbar}{\Delta t} \sim \frac{\hbar c}{r'}$$

ou

$$m_\pi \sim \frac{\hbar}{r'c} \qquad (17\text{-}6)$$

Se considerarmos agora $r' = 2$ F, (17-6) nos dá uma estimativa da massa de repouso do méson

$$m_\pi \sim \frac{\hbar}{r'c} \sim \frac{1 \times 10^{-34}\ \text{J-s}}{2 \times 10^{-15}\ \text{m} \times 3 \times 10^{8}\ \text{m/s}} \sim 2 \times 10^{-28}\ \text{kg}$$

Este valor também é igual a

$$m_\pi \sim 200\,m \sim 100\ \text{MeV}/c^2$$

onde m é a massa de repouso de um elétron, igual a 0,511 MeV/c^2 ▲

É interessante ressaltar o argumento usado no exemplo 17-3. Para um méson cuja massa de repouso $m_\pi \sim \hbar/r'c$, a força nucleônica possui um alcance $\sim r'$, uma vez que os núcleons não poderiam efetuar a troca de méson se eles estivessem separados por uma distância muito maior

que esse alcance. Se este fosse o caso, seu tempo de vôo seria tão grande que haveria violação da conservação da energia, pois seria possível determinar a energia total do sistema com uma precisão superior à permitida pelo princípio de incerteza. Este argumento também explica por que a força coulombiana pode ter um longo alcance. Como o fóton tem massa de repouso nula, não existe limite inferior para a energia total que ele pode transportar. Quando duas partículas se encontram separadas por uma grande distância, podem trocar um fóton de energia cinética muito baixa sem violar o princípio de incerteza tempo-energia. Naturalmente, o fóton nessas circunstâncias transportará um momento linear muito pequeno, fazendo com que as forças associadas ao processo sejam também muito fracas, o que concorda com a diminuição conhecida da intensidade da força coulombiana quando a separação entre as partículas carregadas aumenta.

Na época em que Yukawa fez sua sugestão, não havia partículas conhecidas cujas massas de repouso fossem maiores que a do elétron (0,5 MeV/c^2) e menores que a do próton (938 MeV/c^2). Os mésons π^+, que têm uma carga positiva de módulo igual à do elétron, e os mésons π^-, que têm carga negativa de mesmo módulo, foram detectados pela primeira vez, em 1947, por Powell e colaboradores*. Essas partículas foram encontradas nos raios cósmicos que bombardeiam constantemente a Terra. Pouco tempo depois, os mésons carregados π foram produzidos artificialmente num grande cíclotron por intermédio de colisões entre núcleons de energia muito alta e núcleons de um alvo. Os mésons da radiação cósmica são também inicialmente produzidos em colisões de alta energia. As medidas mostram que os mésons π^+ e π^- têm a mesma massa de repouso

$$m_{\pi^+} = m_{\pi^-} = 140 \text{ MeV}/c^2 \tag{17-7}$$

valores que são certamente bastante próximos da predição de Yukawa $m_\pi \sim 100$ MeV/c^2. Os mésons π^0, neutros, foram observados pela primeira vez por Moyer e colaboradores, em 1950, como produto de colisões de alta energia. Encontrou-se que a massa de repouso desses mésons é

$$m_{\pi^0} = 135 \text{ MeV}/c^2 \tag{17-8}$$

Os mésons π livres observados nessas experiências são liberados dos campos mesônicos que circundam os núcleons em colisão graças à energia disponível nessa colisão. Eles são as mesmas partículas que os mésons discutidos na teoria mesônica das forças nucleônicas. A única diferença é que, por razões de conservação de energia, os mésons de Yukawa se encontram ligados antes da interação entre os núcleons. Da mesma forma que os pions ligados produzem obviamente uma força intensa entre os núcleons, é claro também que deve ser forte a interação entre pions livres e núcleons. Este fato ficou comprovado desde as primeiras experiências com raios cósmicos e com pions produzidos em cíclotrons, os quais mostraram que a seção de choque correspondente à interação de pions de pequenos comprimentos de onda de de Broglie com um núcleo é próxima ao seu valor máximo $\pi r'^2$. Esta quantidade representa a área aparente do núcleo onde r' é o raio nuclear. A violência dessa interação pode ser constatada quando um pion penetra em um núcleo: a maior parte da energia associada à sua massa de repouso é utilizada para fracionar o núcleo, cujos fragmentos se dispersam com muita energia. Sem dúvida alguma, a detecção de pions livres fornece uma prova marcante sobre a validade da teoria mesônica.

Uma evidência experimental sobre troca de pions entre dois núcleons em interação é encontrada no espalhamento nêutron-próton. Como foi discutido numa seção anterior, a simetria aproximada em relação a 90° da seção de choque diferencial de espalhamento implica que, em cerca de metade das colisões, o nêutron se transforme num próton e o próton em um nêutron. Uma maneira de descrever esse fato é indicada pelas reações

$$n \to p + \pi^- \qquad \text{e então} \qquad \pi^- + p \to n$$

Isto é, o nêutron emite um méson π^- transformando-se em próton. O méson π^- passa então do campo desse próton para o campo do outro próton, o qual o absorve transformando-se em nêutron. O processo de espalhamento pode também ocorrer através das reações

$$p \to n + \pi^+ \qquad \text{e então} \qquad \pi^+ + n \to p$$

Neste caso, o próton emite um méson π^+ que é em seguida absorvido pelo nêutron. Assim, em aproximadamente metade das colisões nêutron-próton, um méson transporta tanto carga elétrica quanto momento linear entre os dois núcleons em interação.

Por ser a seção de choque diferencial de espalhamento nêutron-próton aproximadamente simétrica em relação a 90°, em cerca de metade das colisões o nêutron e o próton não trocam suas identidades quando interagem. Eles devem contudo ainda trocar um méson, o qual será responsável pelo momento linear transferido no processo. Os dois conjuntos de reações que ocorrem nesse caso são

$$n \to n + \pi^0 \qquad \text{e então} \qquad \pi^0 + p \to p$$

e

$$p \to p + \pi^0 \qquad \text{e então} \qquad \pi^0 + n \to n$$

O méson π^0 neutro transporta momento linear mas não transfere carga elétrica na interação com os núcleons.

Esta interpretação implica que um próton isolado deve ser circundado por um campo mesônico que, às vezes, contém um méson π^0 e às vezes contém um méson π^+. As reações que devem ocorrer quando o méson é emitido pelo núcleon são

$$p \to p + \pi^0 \qquad \text{ou} \qquad p \to n + \pi^+$$

O núcleon, certamente, deve absorver o méson que emitiu num breve tempo, mas, então, pode emitir outro. O campo mesônico circundando um nêutron isolado vai conter, às vezes, um méson π^0 e, ocasionalmente, um méson π^-, que são emitidos através das reações

$$n \to n + \pi^0 \qquad \text{ou} \qquad n \to p + \pi^-$$

Entretanto, o campo do próton não pode conter um méson π^- e o campo do nêutron não pode conter um méson π^+. Uma verificação experimental bastante direta dessas predições é dada por medidas recentes de distribuição de carga do próton e do nêutron feitas através de espalhamento de elétron. A figura 17-17 mostra a dependência radial das densidades de carga para esses dois tipos de núcleons. A densidade de carga do próton é positiva em todo lugar, estendendo-se por uma distância $r \simeq 2$ F. Para grandes valores de r dentro desse limite (ou seja, na parte mais externa do campo), a carga é transportada por um méson π^+. A densidade de carga do nêutron *não* é nula em todos os pontos: para valores pequenos de r (perto do centro, onde o próton proveniente da dissociação $p + \pi^-$ pode se encontrar), ela é positiva enquanto que, para valores grandes de r (no campo, onde o π^- pode se encontrar), ela é negativa. A integral da densidade de carga sobre todo o volume é entretanto nula, pois o nêutron é neutro e, assim, sua carga total deve ser nula.

* Um papel destacado nesta descoberta coube ao então jovem físico brasileiro César Lattes. (N. do T.)

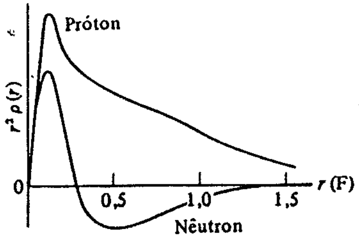


FIGURA 17-17. A dependência radial da densidade de carga do próton e do nêutron.

A teoria mesônica fornece também uma explicação sobre como o nêutron pode ter um momento dipolar magnético intrínseco mesmo possuindo uma carga total nula. Essa explicação baseia-se no fato dele aparecer de vez em quando sob a forma de um próton mais um π^-. O próton tem um momento dipolar magnético intrínseco e o méson π^- pode produzir uma corrente que fornece uma contribuição adicional ao momento dipolar magnético.

Para valores de r próximos de 2 F, as densidades de carga do núcleon são proporcionais de alguma forma à intensidade de seus campos mesônicos. Ambos decrescem gradualmente à medida que r aumenta. Conseqüentemente, a força nucleônica, que atua entre dois núcleons quando seus campos mesônicos se superpõem, também decresce gradualmente à medida que a distância entre os núcleons aumenta. Assim, a borda da parte atrativa do potencial núcleon-núcleon, que descreve a força nucleônica que atua quando os núcleons se aproximam suficientemente para que a interação tenha início, é relativamente suave: ela não é abrupta como no potencial núcleon-núcleon simplificado descrito pelas figuras 17-12 e 17-13. Na realidade, como veremos no exemplo 17-4, para valores importantes da distância de separação r o potencial núcleon-núcleon deve seguir o *potencial de Yukawa*

$$V(r) = -g^2 \frac{e^{-r/r'}}{r} \tag{17-9}$$

onde

$$r' = \frac{\hbar}{m_\pi c} \simeq 1{,}5\ \text{F}$$

O alcance r' do potencial é especificado pela teoria de modo a ter um valor que concorde com o argumento simples do exemplo 17-3 e com a experiência. A intensidade média do potencial depende da constante de acoplamento g^2, cujo valor não é determinado pela teoria e sim através do melhor ajuste com os resultados experimentais. Em termos da quantidade adimensional $g^2/\hbar c$, o valor assim determinado é

$$g^2/\hbar c \simeq 15 \tag{17-10}$$

Na figura 17-18 é ilustrado o potencial de Yukawa. Observe que $V(r) \propto e^{-r/r'}/r$ decresce suavemente em valor absoluto, à medida que r aumenta, muito embora esse decréscimo seja muito mais rápido do que aquele do potencial coulombiano $V(r) \propto 1/r$, que é de longo alcance.

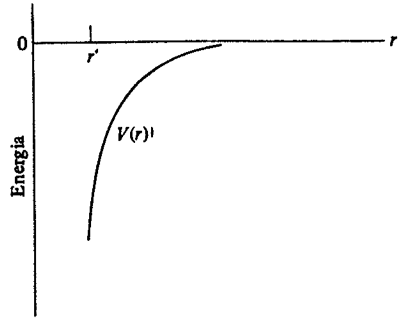


FIGURA 17-18. O potencial de Yukawa. Para r superior ou da ordem de $r' = \hbar/m_\pi c \simeq 1{,}5$ F, o potencial núcleon-núcleon deve ter a forma indicada.

Para valores de r pequenos em comparação com 2 F, o potencial núcleon-núcleon se afasta acentuadamente do potencial de Yukawa. Na realidade, sabemos que ele se torna repulsivo por volta de 0,5 F. Acredita-se que o caroço repulsivo central tenha como origem a troca de mésons de outro tipo que encontraremos posteriormente e que tem uma massa de repouso bem maior que a dos mésons π. Os detalhes da origem do caroço repulsivo ainda não estão completamente entendidos.

EXEMPLO 17-4

Escreva a equação de onda relativista para mésons π e mostre então como o potencial de Yukawa (17-9) pode ser obtido dessa equação.

Uma equação de onda relativista para mésons π pode ser obtida através da equação de energia relativista

$$E^2 = c^2p^2 + m_\pi^2 c^4$$

onde

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

Substituem-se agora a energia total e as componentes do momento linear pelos operadores associados (5-32)

$$E \rightarrow i\hbar\,\partial/\partial t \qquad p_x \rightarrow -i\hbar\,\partial/\partial x \qquad p_y \rightarrow i\hbar\,\partial/\partial y \qquad p_z \rightarrow -i\hbar\,\partial/\partial z$$

e permite-se que a equação de operadores assim obtida opere sobre a função Ψ. O resultado é

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -c^2\hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + m_\pi^2 c^4 \Psi$$

ou

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \frac{m_\pi^2 c^2}{\hbar^2} \Psi$$

relação que é chamada *equação de Klein-Gordon*. Ele desempenha um papel importante na eletrodinâmica quântica de bósons. Por exemplo, para $m_\pi = 0$ ela se reduz à equação de onda clássica

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}$$

para fótons, que são os quanta do campo eletromagnético.

A equação de onda clássica admite uma solução estacionária da forma

$$\Psi = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r} \qquad r > 0$$

o que pode ser facilmente constatado por substituição direta fazendo o uso da relação

$$\nabla^2\Psi = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\Psi}{dr}\right)$$

onde $\Psi = \Psi(r)$. Para $m_\pi \neq 0$, a equação de Klein-Gordon tem uma solução estacionária da forma

$$\Psi = -g^2\frac{e^{-r/r'}}{r} \qquad r > 0$$

onde

$$r' = \frac{\hbar}{m_\pi c}$$

como também pode ser facilmente verificado por substituição. Como a solução da equação de onda para quanta de massa de repouso nula fornece o potencial de interação coulombiano para o campo eletromagnético, supõe-se que a solução para quanta de massa de repouso não nula corresponde ao potencial de interação para o campo mesônico, isto é, ao potencial de Yukawa dado por (17-9).

A constante de acoplamento g^2 determina a intensidade do potencial de Yukawa, da mesma forma que a constante e^2 (o quadrado da carga do elétron) determina a intensidade do potencial coulombiano. Observe que a quantidade adimensional $g^2/\hbar c$ possui o valor $\simeq 15$, enquanto a quantidade adimensional $e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$ (a constante de estrutura fina) possui o valor $\simeq 1/137$. A comparação entre esses dois valores fornece uma indicação sobre a intensidade da força nucleônica. ▲

Pions isolados e livres podem ser criados em colisões de alta energia entre núcleons, como por exemplo

$$p + p \rightarrow \pi^+ + d \qquad (17\text{-}11)$$

onde *d* é o dêuteron ou então podem ser destruídos em colisões entre pions e núcleos, como por exemplo

$$\pi^+ + d \rightarrow p + p \qquad (17\text{-}12)$$

Destas relações concluímos imediatamente que os pions não podem ser férmions. A razão disso é que o número de férmions num sistema isolado permanece sempre constante, no sentido de que se um férmion é produzido (ou destruído), esse fato sempre ocorre em conjunção com a produção (ou destruição) de um antiférmion. Como exemplo, podemos citar a produção ou aniquilação de um par de elétrons. Os pions são bósons, como os fótons, e podem ser emitidos ou absorvidos isoladamente. Assim, como bósons, os pions devem ter spin inteiro, ou seja, $s = 0$ ou 1, ou 2, . . . Os resultados experimentais mostram que para os três tipos, π^-, π^0 e π^+, *o spin do pion é* 0. Na primeira dessas medidas foi aplicado o princípio do balanço detalhado (veja a discussão de (11-4)) à razão observada das seções de choque em ambos os sentidos das reações indicadas em (17-11) e (17-12). O valor do spin do π^+ influencia a seção de choque das reações (17-11), porque a taxa de reação é proporcional à densidade de estados que podem ser popula-

dos, o que por sua vez é proporcional ao fator $(2s + 1)$ de degenerescência do spin. A razão das seções de choque mostra que $s = 0$.

Uma propriedade muito interessante dos pions é que *os pions têm paridade intrínseca negativa*. A evidência inicial proveio da reação

$$\pi^- + d \rightarrow n + n \qquad (17\text{-}13)$$

o pion π^- é capturado pelo dêuteron depois de transitar por uma seqüência de estados semelhantes aos estados eletrônicos num átomo e atingir o estado $l = 0$, no qual sua função de onda se superpõe em grande parte com a do dêuteron. Assim, o momento angular total no primeiro membro de (17-13) é dado essencialmente pelo spin 1 correspondente ao estado fundamental do dêuteron. A conservação do momento angular permite então que os dois nêutrons possam ser emitidos seja com o momento angular orbital $l = 0$ ou 2 e spin "paralelos", seja com $l = 1$ e spins "antiparalelos". As primeiras possibilidades devem ser eliminadas porque a elas corresponde uma autofunção total simétrica para o sistema de dois férmions. Conseqüentemente, os nêutrons são emitidos num estado no qual o momento angular orbital total é $l = 1$. A paridade desse estado é negativa, segundo a regra habitual que a paridade é dada por $(-1)^l$. Dessa forma, uma vez que a paridade é conservada pelas interações nucleares ou nucleônicas, a paridade do sistema $\pi^- + d$ deve ser negativa. Lembrando que a paridade do estado fundamental do dêuteron é positiva e que a regra $(-1)^l$ especifica que a paridade associada com o movimento $l = 0$ entre o méson e o núcleon é também positiva, conclui-se que a paridade intrínseca do méson π^- deve ser bem definida e negativa. O mesmo raciocínio pode ser empregado para os outros pions, obtendo-se a mesma conclusão. Como o número de núcleons presentes em uma reação não é alterado, a paridade de um núcleon é indeterminada; convenciona-se entretanto considerá-la como positiva.

O triplete de pions tem massas bem próximas, possuem números quânticos idênticos e participam igualmente na interação núcleon-núcleon. É natural então dizer que *o pion é uma partícula de isospin* $T = 1$, que possui uma manifestação $T_z = -1$ chamada π^-, uma manifestação $T_z = 0$, que é o π^0, e uma manifestação $T_z = +1$ que é o π^+. Fazendo isso, generalizamos a relação entre T_z e a carga elétrica. A forma (17-4) que usamos inicialmente para núcleons é equivalente à relação

$$Q = T_z + 1/2 \qquad \text{(núcleons)} \quad (17\text{-}14a)$$

onde Q é a carga em unidade da carga do elétron, tomada em valor absoluto. Por exemplo temos $Q = 0$ para o nêutron $T_z = -1/2$ e $Q = 1$ para o próton $T_z = +1/2$, como antes. Para os pions a relação é diferente pois

$$Q = T_z \qquad \text{(pions)} \quad (17\text{-}14b)$$

Podemos no entanto agrupar essas duas relações numa única forma escrevendo

$$Q = T_z + B/2 \qquad \text{(núcleons e pions)} \quad 17\text{-}15)$$

onde B é o *número bariônico*, cujo valor é 1 para um núcleon e 0 para um pion.

Os pions são instáveis. O π^0 decai espontaneamente, através de uma interação eletromagnética e com uma vida-média da ordem de 10^{-15} s, em dois fótons de alta energia

$$\pi^0 \rightarrow \gamma + \gamma \qquad (17\text{-}16)$$

ou, o que é mais raro, num par elétron-pósitron e um fóton. Embora esse valor pareça um tempo de decaimento muito curto, deve ser comparado ao tempo de 10^{-23} s que caracterizaria o decaimento se ele ocorresse através da interação forte núcleon-núcleon (ou nuclear). O valor 10^{-23} s corresponde simplesmente ao intervalo de tempo que uma partícula, movendo-se com uma velocidade $c \sim 10^8$ m/s, necessita para percorrer uma distância $r' \sim 10^{-15}$ m da ordem do alcance das forças nucleônicas. As razões invocadas inicialmente para identificar a natureza eletromagnética do decaimento π^0 baseavam-se no fato de que os fótons participam apenas de interações eletromagnéticas e que a vida-média de decaimentos desse tipo são muito maiores do que o lapso de 10^{-23} s característico de uma interação mais forte.

Os outros pions não decaem do mesmo modo que o pion neutro. Na realidade, o π^+ decai com uma vida-média muito maior, da ordem de 10^{-8} s, segundo o esquema

$$\pi^+ \to \mu^+ + \nu_\mu \tag{17-17}$$

onde μ^+ representa o *muon* de carga positiva e ν_μ é o *neutrino muônico*. O π^- decai com a mesma vida-média segundo o esquema

$$\pi^- \to \mu^- + \bar{\nu}_\mu \tag{17-18}$$

onde μ^- é o muon de carga negativa e $\bar{\nu}_\mu$ é o antineutrino muônico. O muon positivo é a antipartícula do muon negativo, da mesma maneira que o pósitron é a antipartícula do elétron. Aliás, sob todos os pontos de vista, com exceção de suas massas de repouso que são maiores, os muons se assemelham muito aos elétrons. O decaimento do pion carregado envolve uma interação que é uma das duas espécies mencionadas. Como talvez já se tenha percebido a partir da terminologia usada, a outra espécie é a interação decaimento β da física nuclear. O fato de que a vida-média do decaimento do pion carregado ser muito maior do que a do decaimento eletromagnético do pion neutro reflete o fato de que a interação envolvida naquele decaimento é muito mais fraca do que a interação eletromagnética. Lembremos que uma comparação similar já foi feita no caso do decaimento β. Por essas razões tanto o decaimento de um nêutron num próton mais elétron e (como vamos passar a chamá-lo) um antineutrino eletrônico, quanto o decaimento de um pion positivo ou negativo em um muon positivo ou negativo mais um neutrino ou antineutrino muônico, são ditos ocorrer através da *interação fraca*. Esta terminologia conduz naturalmente à interação núcleon-núcleon ser chamada de *interação forte*. No caso específico da física de partículas, os termos interação forte e interação fraca são usados para identificar o que habitualmente chamamos em física nuclear de interação núcleon-núcleon (ou interação nuclear) e interação decaimento β.

17-5 MUONS

Os muons não participam na teoria de Yukawa sobre a origem da interação forte, embora tal fato tenha sido percebido muito tempo depois de sua descoberta, em 1936, por Anderson e Neddermeyer. Estes investigadores encontraram partículas na composição da radiação cósmica e mostraram que sua massa de repouso situava-se entre a massa de repouso de um elétron e a massa de repouso de um próton. Sabemos agora que tais partículas são produzidas na radiação cósmica devido ao decaimento dos pions. Em 1936, entretanto, os pions ainda não tinham sido descobertos e supôs-se naturalmente que os μ^+ e os μ^- eram os mésons de Yukawa (na realidade foram chamados inicialmente de mésons μ). Desde então, uma acumulação de evidências mostrou contudo que a interação dos muons com a matéria é muito fraca. Por exemplo, os muons da radiação cósmica conseguem atravessar largas camadas de matéria sólida com uma pequena atenuação, pois podem ser detectados em minas profundas. Assim se comportando, os muons dificilmente poderiam ser as partículas responsáveis pela interação forte, apesar de sua massa de repouso

$$m_{\mu+} = m_{\mu-} = 106 \text{ MeV}/c^2 \tag{17-19}$$

ser muito próxima do valor predito por Yukawa.

Esta situação gerou uma imensa confusão nos dez anos que precederam a descoberta dos pions. Após a descoberta destes, porém, compreendeu-se imediatamente que os pions eram os mésons de Yukawa, pois logo se mostrou que sua interação com a matéria é forte. Assim, os pions são intimamente associados aos núcleons e interagem através da interação forte. Os muons são intimamente associados aos elétrons e interagem através da interação fraca.

O muon e o elétron, os neutrinos muônicos e os eletrônicos, assim como suas respectivas antipartículas, constituem uma família de partículas e são chamados de *léptons*. Algumas das razões que permitem uma associação entre o muon negativo e o elétron são: ambos são *férmions*, ambos têm *carga elétrica* $-e$ e *spin* 1/2, e ambos têm momento dipolar magnético correspondente a um *fator g de spin* igual a 2. Suas antipartículas, o muon positivo e o pósitron, têm cargas e momentos dipolares magnéticos com o sinal oposto. Os neutrinos muônico e eletrônico são também *férmions de spin* 1/2, mas têm carga e momento dipolar magnético nulos. Eles podem ser distinguidos fisicamente de suas antipartículas por intermédio de suas *helicidades* (veja seção 16-4) que são *helicidade à esquerda para neutrinos* e *à direita para antineutrinos*. Não é apropriado definir uma paridade intrínseca ou um isospin para qualquer uma dessas partículas participantes da interação fraca. A razão disso é que a paridade não é conservada nessa interação, como vimos na seção 16-4, o mesmo acontecendo com o isospin, como será mostrado em uma seção mais adiante.

Os muons decaem espontaneamente, através da interação fraca, de acordo com os seguintes esquemas

$$\mu^+ \to e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu \tag{17-20}$$

$$\mu^- \to e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu \tag{17-21}$$

onde usamos a notação e^+ para o pósitron e e^- para o elétron. A vida-média para ambos os decaimentos é a mesma, sendo que seu valor é aproximadamente igual a 10^{-6} s. A necessidade de se fazer uma distinção entre o neutrino eletrônico ν_e e o neutrino muônico ν_μ foi demonstrada experimentalmente, em 1962, através do fato de que os neutrinos muônicos obtidos a partir do decaimento de pions (17-17) e (17-18) não induzem um decaimento β eletrônico.

Como os léptons são férmions, são criados ou destruídos em pares partícula/antipartícula. Conseqüentemente, o número deles presente num sistema isolado permanece constante, adotando-se o critério de que cada partícula fornece uma contribuição positiva à contagem e cada antipartícula fornece uma contribuição negativa. Devido à distinção entre os léptons eletrônico e muônico, cada tipo satisfaz isoladamente uma *lei de conservação do número leptônico*, as quais se escrevem

$$\Sigma L_e = \text{const} \tag{17-22}$$

$$\Sigma L_\mu = \text{const} \tag{17-23}$$

O *número leptônico eletrônico* L_e é $+1$ para um elétron e -1 para um pósitron; ele é $+1$ para um neutrino eletrônico e -1 para um antineutrino eletrônico. O *número leptônico muônico* L_μ

é +1 para um muon negativo e −1 para um muon positivo; é +1 para um neutrino muônico, e −1 para um antineutrino muônico. Notar-se-á que, em todos os casos, o número de léptons é +1 *para uma partícula* e −1 *para a sua antipartícula*. Deve-se também notar que os esquemas de decaimento (17-20) do muon satisfazem às duas leis de conservação, da mesma forma que os decaimentos β eletrônicos discutidos no Capítulo 16 também satisfazem. Veremos posteriormente que existe uma lei de conservação análoga para o número bariônico B, o qual é +1 para um núcleon e −1 para um antinúcleon.

Embora muito se conheça sobre a interação fraca e sobre as partículas que participam dela, algumas questões fundamentais ainda permanecem sem resposta. Por exemplo, por que a natureza necessita do elétron (mais o neutrino associado assim como as respectivas antipartículas) como *também* do muon (mais o neutrino associado e suas antipartículas)? Exceto pela diferença existente entre suas massas de repouso, o elétron e o muon são tão parecidos que se tem a impressão que um deles é redundante.

Uma outra questão sem resposta diz respeito ao quantum de campo da interação fraca. A interação forte origina-se de trocas, entre as duas partículas em interação, de seu quantum de campo (representado pelo pion, cujas propriedades são bem conhecidas, e provavelmente também por outros mésons, que ainda discutiremos, cujas propriedades são razoavelmente conhecidas). A interação eletromagnética envolve trocas de seu quantum de campo (representado pelo fóton, cujas propriedades são certamente muito bem conhecidas). Até mesmo a interação gravitacional envolve trocas de quantum de campo (o graviton, cujas propriedades mais importantes são também conhecidas, como mencionaremos mais adiante). Dessa forma é natural supor que a interação fraca também envolva trocas com seu quantum de campo. Este quantum tem um nome: *bóson intermediário*. Contudo, além do fato dele ser um bóson (como acontece para todos os quanta de campo) e de ter provavelmente spin 1, muito pouco se sabe a seu respeito. O bóson intermediário nunca foi detectado, embora as buscas experimentais por ele tenham mostrado que sua massa de repouso deva ser maior do que cerca de dez massas nucleônicas. Esse limite inferior deve significar que a interação fraca tem um alcance extremamente curto. O ponto importante é que a relação inversa entre a massa de repouso do quantum de campo e o alcance da interação associada, estabelecida pela expressão (17-6), deve ser válida para todas as quatro interações fundamentais da natureza.

17-6 A ESTRANHEZA

Não muito depois da descoberta dos pions nos raios cósmicos, essa mesma fonte começou a fornecer evidências sobre uma nova família de mésons, que apresentavam massas de repouso da ordem de três vezes a da dos pions e que agora são chamados de *mésons K*. Além destes, os raios cósmicos também indicavam a existência de uma outra partícula com uma massa de repouso de cerca de 1,2 vezes a massa de repouso do núcleon e que agora é chamada de *partícula* Λ^0. Experiências mais recentes mostraram que a massa de repouso do Λ^0 é

$$m_{\Lambda^0} = 1116 \text{ MeV}/c^2 \tag{17-24}$$

valor esse superior às massas de repouso do próton e do nêutron que são respectivamente 940 e 938 MeV/c^2. Da mesma forma que o nêutron, *a partícula* Λ^0 *é um férmion neutro de spin 1/2 e de paridade intrínseca positiva*. Pelo fato de não haver uma outra partícula com massa de repouso próxima à sua, o Λ^0 é considerado o único membro de um singlete de isospin; isto é, o Λ^0 possui $T = 0, T_z = 0$.

Experiências efetuadas com aceleradores de alta energia mostram que existem quatro tipos de mésons K: os mésons K^+ e K^-, cujas cargas são respectivamente positiva e negativa, e os mésons neutros K^0 e $\overline{K^0}$. Analogamente aos mésons π, todos *os mésons K são bósons de spin 0 e de paridade intrínseca negativa*. Suas massas de repouso são

$$m_{K^+} = m_{K^-} = 494 \text{ MeV}/c^2 \tag{17-25}$$

e

$$m_{K^0} = m_{\overline{K^0}} = 498 \text{ MeV}/c^2 \tag{17-26}$$

O Λ^0 é produzido em associação com um K, sendo que a sua grande seção de choque de produção sugere uma interação forte. Como exemplo podemos citar a reação

$$\pi^- + p \rightarrow \Lambda^0 + K^0 \tag{17-27}$$

Vamos supor que, como em física nuclear, o isospin seja conservado na interação forte, o que vai permitir que essa reação seja usada para determinar os números quânticos de isospin dos mésons K. Uma vez que $T = 1$ para π^-, $T = 1/2$ para o próton e $T = 0$ para o Λ^0, as únicas possibilidades para o K^0 são $T = 1/2$ ou $T = 3/2$. No caso da segunda possibilidade ser a verdadeira, haveria um quarteto de valores T_z e a família de mésons K se espalharia sobre quatro estados de carga elétrica diferentes. Na realidade, existem apenas três estados de carga: $Q = -1, 0$ e $+1$. Conseqüentemente, $T = 1/2$ *para o* K^0 *e para os outros mésons* K. Observe também que, como T_z tem os valores −1 para o π^-, +1/2 para o próton e 0 para o Λ^0, é necessário que $T_z = 1/2$ *para o* K^0. Considerando a maneira com que Q depende de T_z em outras situações, diríamos naturalmente que o méson K com $T = 1/2$ e $T_z = +1/2$ *é o* K^+. O K^- é a antipartícula do K^+, assim como o $\overline{K^0}$ é a antipartícula do K^0. As duas antipartículas devem ter também $T = 1/2$. As determinações de seus T_z devem levar em consideração que o T_z *de uma antipartícula precisa ter sinal contrário ao* T_z *da partícula correspondente*. Este fato pode ser visto facilmente se considerarmos a reação da produção de um par próton antipróton, a qual se processa através da interação forte.

$$p + p \rightarrow p + p + p + \overline{p} \tag{17-28}$$

Então $T_z = -1/2$ *para o* K^- e $T_z = +1/2$ *para o* $\overline{K^0}$.

A reação descrita por (17-28) é um excelente exemplo da *lei de conservação do número bariônico*

$$\Sigma B = \text{const} \tag{17-29}$$

onde o número bariônico B tem o valor +1 para um núcleon e −1 para um antinúcleon. Devido ao fato dos núcleons serem férmions, o número total deles num sistema isolado deverá, em todas as circunstâncias, permanecer constante se a contagem for feita da maneira indicada. Como veremos um pouco mais adiante, a lei de conservação também se aplica às situações nas quais o sistema contenha certas partículas, diferentes dos núcleons, também chamadas bárions.

Os mésons K decaem através da interação fraca em pions ou em léptons. A vida-média do K^+ e do K^- é cerca de 10^{-8} s. Estas duas partículas têm uma distribuição invulgar de tempo de decaimento que se encontram compreendidas entre uma mistura eqüitativa de duas exponenciais: uma, correspondendo a uma vida-média de cerca de 10^{-10} s; e outra, com uma vida-média maior e da ordem de 10^{-8} s. A presença de duas vidas-médias tem uma origem muito interessante. Elas provêm basicamente de interferências entre autofunções degeneradas que descrevem duas partículas de mesma massa, o K^0 e o $\overline{K^0}$, que participam da mesma maneira no decaimento via interação fraca, mas que são duas partículas distintas. Voltaremos a esse assunto ainda nesta seção após analisar outras informações e discutiremos, na seção seguinte, a surpreendente conclusão retirada desse fenômeno.

Todos os mésons K têm o seguinte modo de decaimento

$$K \to \pi + \pi \tag{17-30a}$$

Como tanto o méson K quanto o méson π têm spin nulo, a conservação do momento angular mostra imediatamente que os dois mésons devem ser emitidos num estado de momento angular orbital nulo. Este é o modo de decaimento mais freqüente para o K^0 e o $\overline{K^0}$, sendo o segundo mais freqüente para o K^+ e o K^-. Um modo de decaimento menos freqüente é

$$K \to \pi + \pi + \pi \tag{17-30b}$$

Como os pions levam a maior parte da energia disponível sob a forma de massa de repouso, são emitidos com momentos lineares pequenos, e como, além disso, são emitidos de uma região de dimensões reduzidas, eles são produzidos num estado de momento angular orbital nulo.

A vida-média relativamente longa indica certamente que os decaimentos K envolvem a interação fraca. Isto torna-se aparente, se considerarmos o balanço das paridades nos dois modos de decaimento especificados em (17-30a) e em (17-30b). Como em ambos os casos são envolvidos estados de momento angular orbital nulo, os quais têm paridade positiva, as únicas paridades que precisam ser consideradas são as paridades intrínsecas das partículas. De acordo com a análise feita a respeito de (17-13), equação que envolve uma interação forte, o méson π tem uma paridade intrínseca negativa. Argumentos similares mostram que o méson K tem também uma paridade intrínseca negativa. Por ser a paridade da autofunção de um sistema o produto das paridades de seus componentes, vemos imediatamente que a paridade é conservada no modo de decaimento em três pions (17-30b), mas não é conservada no modo de decaimento em dois pions (17-30a). Assim, a conservação da paridade pode ser violada no decaimento K da mesma forma que pode ser violada no decaimento β, porque em ambos os decaimentos há participação da interação fraca, na qual a paridade não é conservada.

O Λ^0 também é uma partícula instável, com uma vida-média da ordem de 10^{-10} s. Seus principais modos de decaimento são

$$\Lambda^0 \to p + \pi^- \tag{17-31}$$

e

$$\Lambda^0 \to n + \pi^0 \tag{17-32}$$

Esses decaimentos ocorrem através da interação fraca e violam a conservação da paridade. A componente z do isospin também não é conservada: em ambos os decaimentos, $T_z = 0$ antes, enquanto $T_z = -1/2$ depois, pois T_z é $+1/2$ para o p, $-1/2$ para o n, -1 para o π^- e 0 para o π^0. O próprio isospin não é conservado nesses decaimentos via interação fraca, pois $T = 0$ antes, enquanto que depois ele só pode ser $T = 1/2$ ou $T = 3/2$, uma vez que $T = 1/2$ para um núcleon e $T = 1$ para um pion. Análises detalhadas das taxas de decaimento mostram que em ambos os casos o sistema pion-núcleon é formado no estado $T = 1/2$. Do estudo de outros decaimentos via interação fraca envolvendo partículas que têm valores bem definidos de T e T_z (isto é, partículas que não são léptons) conclui-se que *em uma interação fraca* $\Delta T = 1/2$ *e* $\Delta T_z = 1/2$.

Recapitulando, as partículas Λ^0 e K são produzidas, concomitantemente, com uma alta taxa (isto é, com uma seção de choque relativamente grande), em processos envolvendo a interação forte. Após se afastarem, decaem independentemente através de processos que envolvem a interação fraca. Estes decaimentos ocorrem com uma baixa taxa (com uma vida-média

relativamente longa) por se tratar da interação fraca. A figura 17-19 ilustra uma fotografia dos traços deixados por partículas em uma câmara de bolhas de hidrogênio. Nela podemos observar em particular a produção simultânea (17-27) de um Λ^0 e um K^0 quando um π^- incidente coli-

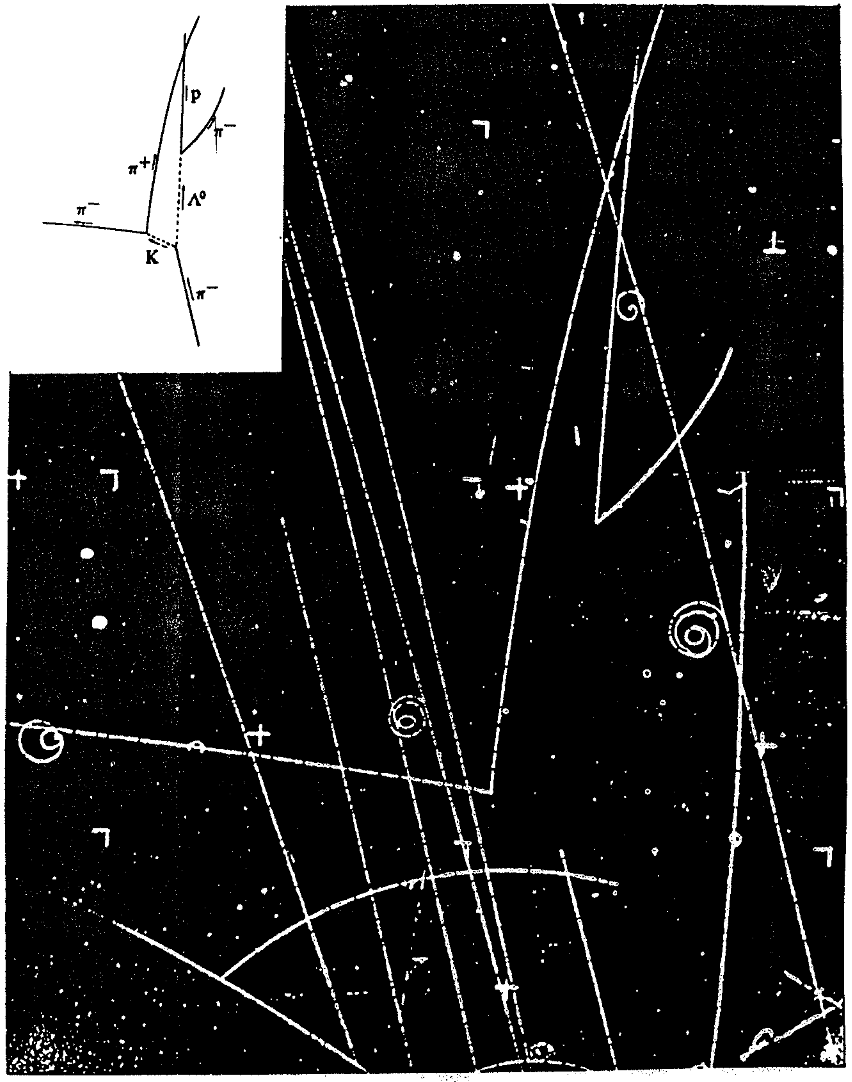


FIGURA 17-19. A produção simultânea de um Λ^0 e um K^0 em uma câmara de bolhas de hidrogênio. Um π^- incidente interage com um p do hidrogênio líquido que enche a câmara. O K^0 decai em um π^+ e um π^-. A produção ocorre via interação forte, mas cada um dos decaimentos se processa via interação fraca. A curvatura de cada partícula no campo magnético aplicado é usada para identificá-la. (Cortesia do Lawrence Radiation Laboratory)

de com um p do hidrogênio contido dentro da câmara. Após a separação, o Λ^0 decai em um p e um π^-, como em (17-31), e o K^0 decai em um π^+, e um π^-, como em (17-30a).

Sabendo-se que o Λ^0 e o K são produzidos numa interação forte, por que é que não é possível que decaiam num modo mais favorável, isto é, a uma taxa muito maior, através de um processo que envolva também a interação forte? Esta questão relevante foi respondida por Gell-Mann e, independentemente, por Nishijima em 1953 através da introdução de um novo número quântico chamado a ***estranheza S***. A estranheza das partículas de um particular multiplete de isospin especifica o desvio da carga média Q do multiplete em relação à carga média de um multiplete de pion, se as partículas são mésons, ou em relação à carga média de um multiplete de núcleon, se elas são bárions. O termo *bárion* refere-se à partícula cuja massa de repouso é maior ou igual àquela de um núcleon participante de uma interação forte. Nesta família estão incluídos o núcleon, a partícula Λ^0 e também outras partículas de massa maior, como o Σ, o Ξ e o Ω, as quais serão descritas mais adiante.

O conceito de estranheza pode ser expresso de uma maneira ligeiramente diferente através de (17-15)

$$Q = T_z + B/2 \qquad \text{(para pions e núcleons)}$$

que é a relação entre a carga Q em unidades de carga do elétron (em módulo), a componente z do isospin T_z e o número bariônico B. As relações equivalentes para as partículas Λ^0 e K são

$$Q = T_z + B/2 - 1/2 \qquad (\text{para } \Lambda^0) \tag{17-33}$$

$$Q = T_z + B/2 + 1/2 \qquad (\text{para } K^+ \text{ e } K^0) \tag{17-34}$$

$$Q = T_z + B/2 - 1/2 \qquad (\text{para } K^- \text{ e } \overline{K^0}) \tag{17-35}$$

Quando ele foi introduzido, o número bariônico B foi definido como sendo 0 para um pion, +1 para um núcleon e −1 para um antinúcleon. Vamos agora estender essa definição de modo a incluir todos os bárions e mésons: *$B = +1$ para um bárion, $B = -1$ para um antibárion e $B = 0$ para um méson*. Uma vez que $B = 0$ tanto em (17-34) como em (17-35) e, segundo nossas considerações anteriores, essas equações mostram que: $Q = +1$ para o K^+ que possui $T_z = -1/2$; $Q = 0$ para o K^0 que possui $T_z = -1/2$; $Q = 1$ para o K^- que possui $T_z = -1/2$; e $Q = 0$ para o $\overline{K^0}$ que tem $T_z = +1/2$. Para a partícula Λ^0, $B = +1$ e $T_z = 0$, de maneira que (17-33) reproduz corretamente o valor $Q = 0$. Em termos do número quântico S, todas as quatro equações relativas a Q se escrevem

$$Q = T_z + \frac{B+S}{2} \tag{17-36}$$

onde $S = 0$ para o núcleon e o pion, $S = -1$ para o Λ^0, $S = +1$ para o K^+ e K^0 e onde o valor de S para uma antipartícula é o negativo de seu valor para a partícula, justamente como no caso com B. Dessa forma, $S = -1$ para o K^- e $\overline{K^0}$.

Gell-Mann e Nishijima postularam que, além da conservação do isospin T, *a estranheza S é conservada na interação forte*. A produção simultânea de um Λ^0 e um K, como em nosso exemplo

$$\pi^- + p \rightarrow \Lambda^0 + K^0$$

pode ocorrer via interação forte, uma vez que a estranheza total é nula antes e depois da reação. Entretanto, todos os decaimentos Λ^0 e K são proibidos de ocorrer através da interação forte, pois, em todos os casos, existe uma única partícula de estranheza +1 cuja energia relativística total é apenas suficiente para que haja somente decaimento em partículas de estranheza 0. Uma inspeção dos decaimentos de K e de Λ^0, via interação fraca e indicados de (17-30) até (17-32), mostrará que em cada uma das interações (as quais envolvem partículas que não são léptons) a estranheza não é conservada e que, na realidade, *na interação fraca se observa $\Delta S = 1$*.

Este é um momento apropriado para discutirmos novamente o fenômeno de interferência observado no decaimento via interação fraca do K^0 e do $\overline{K^0}$. Como foi dito antes, sua origem está ligada ao fato de que, dentro do contexto da interação fraca, duas partículas – apesar de serem diferentes – agem exatamente da mesma maneira. Podemos entender agora quais são as causas. O K^0 e o $\overline{K^0}$ diferem apenas nos valores se seus números quânticos S e T_z, o que não discrimina seus comportamentos pois nenhum dos dois é conservado na interação fraca.

Considerações sobre estranheza tornam possível a compreensão da produção e decaimento de bários de massa maior, cuja descoberta se deu recentemente. Existem três conjuntos dessas partículas. As *partículas* Σ formam um triplete de isospin, Σ^-, Σ^0 e Σ^+, com $T = 1$ e $T_z = -1$, 0 e +1, respectivamente. Elas foram inicialmente consideradas como um triplete por terem aproximadamente as mesmas massas de repouso

$$m_\Sigma \simeq 1190 \text{ MeV}/c^2. \tag{17-37}$$

Da mesma forma que os outros bárions discutidos até agora, as partículas Σ são férmions de spin 1/2 e de paridade intrínseca positiva. Sua estranheza é $S = -1$. As *partículas* Ξ constituem um doublete de isospin com massas aproximadamente iguais e de valor

$$m_\Xi \simeq 1320 \text{ MeV}/c^2 \tag{17-38}$$

Seu isospin é $T = 1/2$, com $T_z = -1/2$ para o Ξ^- e $T_z = +1/2$ para o Ξ^0. Outra vez, essas partículas são férmions de spin 1/2 e paridade intrínseca positiva. Sua estranheza é no entanto $S = -2$. Finalmente, existe a *partícula* Ω^- de massa de repouso

$$m_\Omega \simeq 1670 \text{ MeV}/c^2 \tag{17-39}$$

e que constitui um singlete de isospin: $T = 0$, $T_z = 0$. O Ω^- é também um férmion de paridade intrínseca positiva, mas seu spin é 3/2. Sua estranheza é $S = -3$.

Cada uma das partículas Σ, Ξ e Ω são produzidas em colisões de alta energia, por intermédio da interação forte, e em associação com outras partículas de tal maneira a conservar a estranheza. Por exemplo, o Ξ^- com $S = -2$ foi descoberto inicialmente nos raios cósmicos, sendo produzido concomitantemente com dois mésons K^0, os quais têm $S = +1$. Com uma exceção, cada uma dessas partículas decai via interação fraca. Assim, no decaimento Ξ^-

$$\Xi^- \rightarrow \Lambda^0 + \pi^- \tag{17-40}$$

a vida-média é de cerca de 10^{-10} s, valor esse típico da interação fraca.

A exceção é o Σ^0, que decai através da interação eletromagnética, segundo o esquema

$$\Sigma^0 \rightarrow \Lambda^0 + \gamma \tag{17-41}$$

Sabe-se experimentalmente que sua vida-média é menor que 10^{-14} s e prediz-se teoricamente

que seja igual a 10^{-18} s. Observe que nesse decaimento via interação eletromagnética a componente z do isospin será conservada, se atribuirmos $T_z = 0$ ao fóton γ (uma vez que $T_z = 0$ para o Σ^0 e para o Λ^0). É geralmente observado que T_z é conservado na interação eletromagnética. O decaimento Ξ^- indicado por (17-40) não pode ocorrer em um tempo relativamente curto através da interação eletromagnética, pois $T_z = -1/2$ para o Ξ^-, $T_z = 0$ para o Λ^0 e $T_z = 0$ para o γ. Assim, o decaimento deve ocorrer mais lentamente através da interação fraca.

Considerando-se (17-36)

$$Q = T_z + \frac{B+S}{2}$$

torna-se imediatamente aparente que a conservação de T_z na interação eletromagnética significa que *S é conservado na interação eletromagnética*. A razão é simples, pois como Q e B são conservados em todas as circunstâncias, a conservação de T_z implica na de S também. Entretanto, *T não é conservado na interação eletromagnética*. Isto pode ser visto lembrando-se que a interação forte conserva o isospin e é independente da carga. Sem dúvida alguma a interação eletromagnética não é independente da carga e, dessa forma, não pode conservar o isospin.

Deve ser dito também que, em 1961, Gell-Mann usou conceitos intimamente relacionados com a estranheza, os quais veremos posteriormente, para prever a existência do *méson* η^0 e do *méson* η', os quais foram depois observados experimentalmente. Estes mésons neutros têm massas de repouso entre a de um méson K e a de um núcleon

$$m_{\eta^0} \simeq 550 \text{ MeV}/c^2 \qquad (17\text{-}42)$$

e

$$m_{\eta'} \simeq 960 \text{ MeV}/c^2 \qquad (17\text{-}43)$$

Identicamente aos outros mésons, eles são bósons de spin 0 e de paridade intrínseca negativa. Todos os dois têm também $S = 0$. Cada um deles é um singlete de isospin com $T = 0$ e $T_z = 0$. O η^0 decai eletromagneticamente em cerca de 10^{-19} s, quase sempre dando origem a dois fótons. O η' também decai via interação eletromagnética, mas sua vida-média não é conhecida. No seu modo de decaimento predominante, ele produz um η^0 e dois pions.

17-7 INTERAÇÕES FUNDAMENTAIS E LEIS DE CONSERVAÇÃO

A tabela 17-1 apresenta um resumo de certas informações, obtidas na seção precedente e nas primeiras seções desse livro, relativas às quatro interações fundamentais da natureza *forte, eletromagnética, fraca* e *gravitacional*. A comparação das diferentes intensidades depende de certa forma da escolha do atributo a ser comparado; os valores apresentados foram obtidos a partir de comparações feitas na maneira usada na seção 16-4. Todas as entradas da tabela já foram discutidas anteriormente, exceto as que se referem às características do quantum do campo gravitacional.

O quantum do campo gravitacional é denominado *graviton*. Sua massa de repouso deve ser nula, uma vez que a interação gravitacional tem o mesmo longo alcance que a interação eletromagnética, cujo quantum é o fóton, de massa de repouso nula. Sabe-se que o spin do graviton é 2. A razão disso é a ausência de massa gravitacional negativa, impossibilitando a existência do dipolo gravitacional oscilante, o qual corresponderia à irradiação de um graviton de spin 1. A fonte gravitacional oscilante de multipolaridade mais baixa possível é do tipo quadrupolar (correspondendo a oscilações de massa entre as formas elipsoidais achatada e alongada), responsável pela emissão de um quantum de spin 2. Este argumento é essencialmente o mesmo usado

TABELA 17-1. As Interações Fundamentais

Nome	Intensidade	Quantum do Campo: Nome	Massa de Repouso	Spin	Alcance	Sinal
Forte (nuclear)	1	Pion	$\sim 10^2$ MeV/c^2 (com mésons pesados devidos ao caroço repulsivo)	0	$\sim 10^{-15}$ m (com um caroço repulsivo ainda menor)	Efeito total atrativo (mas com caroço repulsivo)
Eletromagnética	10^{-2}	Fóton	0	0	Longo ($\propto 1/r$)	Atrativo ou repulsivo
Fraca (decaimento β)	10^{-12}	Bóson intermediário	$> 10^4$ MeV/c^2	1?	$< 10^{-17}$ m?	Não pertinente
Gravitacional	10^{-40}	Graviton	0	2	Longo ($\propto 1/r$)	Sempre atrativo

na seção 16-5, ocasião em que se concluiu que um fóton tem spin 1 porque não existem monopolos eletromagnéticos oscilantes. No momento em que este livro está sendo escrito, há controvérsias a respeito da detecção ou não de gravitons, os quais seriam emitidos quando uma estrela na fase final de sua vida colapsa, transformando-se num "buraco negro". Contudo, certamente não há controvérsias sobre o fato de que a interação gravitacional é a única das quatro interações que é, ao mesmo tempo, de longo alcance e sempre de mesmo sinal. Assim, seus efeitos são acumulativos e, conseqüentemente, a gravidade – apesar de sua fraqueza intrínseca – é, de longe, a interação mais óbvia do mundo macroscópico.

A tabela 17-2 apresenta as três interações do mundo microscópico, isto é, da física quântica, e todas as quantidades que são conservadas em certas interações. O símbolo + ou – significa, respectivamente, que uma dada quantidade é conservada ou não. Já discutimos todas as entradas dessa tabela, exceto aquelas que se referem à conjugação de carga e à reversão temporal.

TABELA 17-2. Aplicabilidade das Leis de Conservação Fundamentais com Relação às Interações Fundamentais (+ Significa Conservação; – Significa Não Conservação)

Quantidade Conservada	Forte	Eletromagnética	Fraca	
Energia	+	+	+	
Momento linear	+	+	+	
Momento angular	+	+	+	
Carga	+	+	+	
Número leptônico eletrônico	+	+	+	
Número leptônico muônico	+	+	+	
Número bariônico	+	+	+	
Módulo do isospin	+	–	–	($\Delta T = 1/2$ para não leptônico)
Projeção z do isospin	+	+	–	($\Delta T_z = 1/2$ para não leptônico)
Estranheza	+	+	–	($\Delta S = 1$ para não leptônico)
Paridade	+	+	–	(Exceto para uma violação pouco freqüente no decaimento lento do sistema K^0, $\overline{K^0}$)
Conjugação de carga	+	+	–	
Reversão temporal	+	+	+	

A *conjugação de carga* é o processo pelo qual cada partícula de um sistema é transformada na sua antipartícula. Por exemplo, a conjugação de carga do átomo de deutério em seu estado fundamental dá um núcleo com um antinêutron e um antipróton – assim como um pósitron atômico. Todas as evidências experimentais disponíveis são consistentes com a conclusão de que tanto da interação forte quanto da interação eletromagnética não são afetadas (ou são invariantes) pela operação conjugação de carga. Por exemplo, essa invariância é encontrada na aniquilação, via interação forte, de um próton e um antipróton, com produção de um par partícula/antipartícula K^+, K^- e de outras partículas; ela também é encontrada em experiências envolvendo o decaimento eletromagnético do méson η^0. Assim, acredita-se que o núcleo do átomo de antideutério (cujo comportamento é governado pela interação forte), assim como o pósitron (cujo comportamento é governado pela interação eletromagnética) tenham um comportamento idêntico ao núcleo e ao elétron do átomo de deutério normal, pois

ambos se encontram no mesmo estado quântico e possuem a mesma energia. Podemos dizer, então, como o símbolo + indica na tabela, que a conjugação de carga é conservada nas interações forte e eletromagnética, pois a descrição de um sistema governado por uma dessas duas interações é invariante na operação em questão. Analogamente, o símbolo na tabela indica, por exemplo, que a paridade não é conservada na interação fraca porque a descrição de um sistema, cujo comportamento é governado por esta interação, não é invariante pela operação paridade.

Na realidade, a evidência experimental para o símbolo – na tabela, indicando que a conjugação da carga não é conservada na interação fraca (isto é, que a interação fraca diferencia um sistema de um outro obtido através da conjugação da carga), é a mesma que a evidência experimental para a não conservação da paridade nessa interação. Se o estudante se referir ao esquema já discutido da experiência sobre a paridade no decaimento β do $^{27}Co^{60}$, apresentado na figura 16-15, e imaginar a operação da conjugação de carga sobre a visão normal, verá imediatamente que a descrição do decaimento β do anti-$^{27}Co^{60}$ difere da descrição do decaimento β do $^{27}Co^{60}$. A conjugação de carga provoca a inversão do sinal da carga na espira de corrente, o que implica em uma inversão do sentido de circulação da corrente positiva na espira. Entretanto, essa operação não afeta a direção preferida de emissão de partícula por ocasião do decaimento. Vemos assim que, para o $^{27}Co^{60}$, um parafuso de passo esquerdo descreve a relação entre a circulação na espira de corrente, a qual representa seu momento dipolar magnético, e a direção preferida de emissão da partícula durante o decaimento. Por outro lado, para o anti-$^{27}Co^{60}$, um parafuso de passo direito descreve a relação entre essas quantidades. Dessa forma, as experiências relativas ao decaimento β mostram que na coluna da interação fraca da tabela 17-2 devemos ter o símbolo – correspondendo à paridade e à conjugação de carga.

Observe que, se a operação conjugação de carga é efetuada sobre a visão normal da experiência de decaimento β ilustrada pela figura 16-15, e se, em seguida, a operação de reflexão no espelho (note que aquela mostrada pela figura 15-16 corresponde à operação paridade) é efetuada na obtida com a conjugação da carga, os efeitos dessas operações se cancelam. Isso porque o sentido da circulação da corrente na espira é invertido em cada uma dessas operações sucessivas. Vamos ver agora o que esse resultado nos ensina sobre o comportamento do sistema sob a operação de reversão temporal.

A *reversão temporal* é o processo de modificação do sinal das variáveis de tempo que descrevem a evolução de um sistema* Ou seja, é a mudança do sentido do fluxo do tempo, como ocorre numa projeção cinematográfica "passada de trás para frente". Quando aplicada à experiência do $^{27}Co^{60}$, segundo a visão normal da figura 16-15, a reversão temporal inverte o sentido do vetor que descreve o movimento do elétron e inverte também o sentido de circulação da corrente na espira. Assim, após a inversão do tempo, a relação entre a direção e a circulação não é alterada, continuando representada por um parafuso de passo esquerdo. Dessa forma, no que diz respeito à reversão temporal, não podemos usá-la diretamente para verificar que existe uma assimetria, com relação ao plano da espira, da distribuição angular de emissão do elétron no caso do decaimento β do $^{27}Co^{60}$. Note que essa assimetria é justamente o resultado que permite a definição de uma direção de emissão preferencial. Na operação reversão temporal, a descrição da experiência não pode ser alterada de uma maneira essencial qualquer que seja o caso. Assim, a experiência não nos diz diretamente se o decaimento β diferencia ou não entre os sentidos de escoamento do tempo. Entretanto, indiretamente, ela nos revela essa informação

* As equações básicas da mecância clássica ficam invariantes pela *inversão* do tempo, isto é, se fizermos $t \to -t$. A equação de Schroedinger, por outro lado, envolve uma derivada primeira em relação ao tempo e não ficará invariante pela transformação acima. Mas se tomarmos também o complexo conjugado de toda a equação, esta ficará invariante. A *reversão temporal* se refere a ambas operações. (N. do T.)

graças a um teorema muito geral da teoria quântica relativística e que é o seguinte: Em *qualquer* sistema, governado por uma interação qualquer que obedeça à imposição relativista que *a causa deve proceder o efeito* a aplicação sucessiva da conjugação de carga da operação paridade e da operação reversão temporal não podem alterar essencialmente a descrição do comportamento do sistema. Como uma conseqüência desse teorema, conhecido como o *teorema CPT*, os símbolos –, tanto para a conservação da paridade quanto para a conservação da conjugação de carga, apresentados na tabela para a interação fraca, implicam num símbolo + correspondente à reversão temporal para a mesma interação.

Assim, no decaimento β a interação fraca não diferencia entre os sentidos de escoamento do tempo, embora diferencie tanto um sistema de sua imagem no espelho quanto um sistema de seu anti-sistema. Em 1964, porém, Christenson e colaboradores encontraram que no decaimento via interação fraca do componente de grande vida-média do sistema degenerado K^0, $\overline{K^0}$, existia, embora raramente, uma violação da invariância com relação à reversão temporal. Habitualmente esse decaimento ocorre com formação de três pions, o que corresponderia, como no decaimento β, a um símbolo – na tabela, tanto para a paridade como para a conjugação da carga e, conseqüentemente, corresponderia a um símbolo + para a reversão temporal. Entretanto, cerca de 0,1% do decaimento ocorre com formação de dois pions, obrigando a indicação por símbolos – e + respectivamente para a paridade e a conservação de carga. Segundo o teorema CPT, tal fato implica que, para este decaimento, o símbolo para a reversão temporal deve ser –. Ou seja, existe evidência que através do modo raro do decaimento via interação fraca da componente de grande vida-média do sistema K^0, $\overline{K^0}$, *a natureza pode distinguir, em um nível microscópico, o sentido do escoamento do tempo*. Este resultado impressionante deve ser encarado como sendo muito significativo. O significado exato do que isso representa ainda não foi entendido, da mesma forma que sua origem ainda permanece desconhecida.

A confiança na validade do teorema CPT que foi usado na obtenção desse resultado é encontrada na tabela 17-2, através dos três símbolos + correspondentes à paridade, à conjugação de carga e à reversão temporal, tanto para a interação forte quanto para a eletromagnética. O teorema diz, em essência, que o produto desses três símbolos deve ser + em todos os casos. Medidas independentes para as três operações foram feitas e confirma o teorema o fato de que o produto dos três símbolos seja realmente + para as interações forte e eletromagnética. Uma experiência independente possível para verificar a reversão temporal numa interação forte consiste na comparação da seção de choque da reação

$$^{12}\text{Mg}^{24} + {}^{2}\text{He}^{4} \rightarrow {}^{13}\text{Al}^{27} + {}^{1}\text{H}^{1}$$

com a seção de choque da reação inversa

$$^{13}\text{Al}^{27} + {}^{1}\text{H}^{1} \rightarrow {}^{12}\text{Mg}^{24} + {}^{2}\text{He}^{4}$$

feita de tal maneira que os vetores momento linear do núcleo incidente e do núcleo alvo na segunda reação sejam escolhidos como sendo iguais e possuindo sentidos opostos aos dos núcleos finais da primeira reação. Evidências para a invariância com relação à reversão temporal na interação eletromagnética podem ser obtidas através do estudo do comportamento de um sistema cujas cargas interagem segundo um certo conjunto de condições iniciais e comparando-o com o estudo do comportamento do mesmo sistema quando os vetores momento iniciais são invertidos. O comportamento do sistema em um caso apresenta-se como sendo a projeção cinematográfica de trás para a frente do outro caso: isso porque a interação eletromagnética não diferencia entre os dois sentidos de fluxo do tempo e opera exatamente do mesmo modo em ambos os casos.

Existem relações entre cada lei de conservação e uma certa propriedade de simetria de um espaço físico ou matemático. Por exemplo, a simetria do espaço físico com relação à translação (significando que o espaço *vazio* em nosso universo tem as mesmas propriedades em todos seus pontos) corresponde à conservação do momento linear. Entretanto essas relações só podem ser entendidas de uma forma mais geral na base de uma teoria quântica mais sofisticada do que aquela que foi desenvolvida neste livro.

17-8 FAMÍLIAS DE PARTÍCULAS ELEMENTARES

A tabela 17-3 apresenta a relação das partículas elementares (salvo os gravitons) que são estáveis ou que decaem apenas através das interações eletromagnética ou fraca. As partículas correlatas são classificadas em famílias: o fóton, os léptons, os mésons e os bárions. Os léptons e os bárions são férmions; o fóton e os mésons são bósons. Os bárions de massa superior à dos núcleons são algumas vezes chamados de *hiperons*, mas esta denominação está sendo abandonada. Os mésons e os bárions – isto é, as partículas que participam da interação forte – formam grupo que é chamado freqüentemente dos *hadrons*. As entradas da tabela são: nome da família; vida-média; carga Q; spin intrínseco s; número leptônico L_e ou L_μ, número bariônico B; e, para mésons e bárions, paridade intrínseca P; isospin T; componente z do isospin T_z e, finalmente, a estranheza S. A atribuição convencional da paridade do bárion e a atribuição $T_z = 0$ para o fóton são também apresentados.

Todos os léptons e bárions têm antipartículas, embora estas não sejam apresentadas na tabela. Comparados com um lépton ou um bárion, os "números quânticos" das respectivas antipartículas têm: Q com o sinal trocado; o mesmo s; L_e, L_μ ou B com o sinal trocado; para bárions, P com o sinal trocado; o mesmo T; T_z e S com o sinal trocado. Uma antipartícula tem exatamente a mesma massa de repouso e a mesma meia-vida que a partícula. Estas duas igualdades são preditas pelo teorema CPT e foram verificadas experimentalmente.

As antipartículas dos mésons são apresentadas na tabela. Já havíamos discutido anteriormente o fato do K^- e o $\overline{K^0}$ serem, respectivamente, as antipartículas do K^+ e do K^0. Uma inspeção na tabela confirmará que a relação entre os números quânticos dos K^+, K^- e dos K^0, $\overline{K^0}$ concorda com as regras das partículas/antipartículas estabelecidas anteriormente para os léptons e bárions, exceto que a paridade intrínseca não se altera no caso K/ anti-K. As regras de paridade preditas (e confirmadas experimentalmente) para as partículas/antipartículas refletem o fato que os mésons são bósons e que os bárions são férmions. Uma inspeção mais detalhada mostrará que a relação entre os números quânticos do π^+ e do π^- é a mesma que aquela entre os números quânticos do K^+ e do K^-. Podemos dizer, assim, que o π^- é a antipartícula do π^+. Deste ponto de vista, podemos também dizer que o π^0 é a sua própria antipartícula, o mesmo acontecendo para o η^0 e o η'.

Não se encontra apresentado na tabela 17-3 um grande número de entidades de vida muito curta que podem ou não ser chamadas de partículas elementares. Como um exemplo, nas experiências de espalhamento pion-núcleon realizadas por Fermi em 1952, encontrou-se uma intensa ressonância nas seções de choque de espalhamento correspondendo a uma energia do pion incidente de 195 MeV. A figura 17-20 ilustra a seção de choque $\pi^+ + p$ em função da energia total do sistema, no referencial do centro de massa, incluindo as massas de repouso do pion e do núcleon. Como o π^+ possui $T = 1$, $T_z = +1$ e o p possui $T = 1/2$, $T_z = +1/2$, o sistema se encontra no estado $T = 3/2$, $T_z = 3/2$. (O sistema $\pi^- + p$ no estado $T = 3/2$, $T_z = -1/2$ apresenta o mesmo tipo de ressonância na seção de choque na mesma energia, fornecendo dessa forma uma evidência adicional para conclusão que, embora a interação forte dependa de T, não depende de T_z.) A largura à meia altura Γ da ressonância, cujo máximo ocorre a uma energia total de 1236 MeV, é cerca de 120 MeV. Isto significa que o pion e o próton devem temporariamente formar uma entidade composta que os mantém ligados durante um lapso de $t \sim \hbar/\Gamma \sim 10^{-15}$ eV-s/10^8 eV $\sim 10^{-23}$ s. Se essa entidade se move a uma velocidade

característica de $c/3$, ela, durante sua existência, deve percorrer uma distância $d \sim ct/3 \sim 10^8$ m/s x 10^{-23} s $\sim 10^{-15}$ m, que é da ordem do alcance da interação forte. Conseqüentemente, é razoável supor que o sistema pion-próton forme uma partícula de vida curta que é denominada Δ (1236). Ela tem um conjunto definido de números quânticos: $s = 3/2, B = 1, P =$ positiva, $T = 3/2$, $S = 0$. Entretanto sua massa não é definida e o melhor seria expressá-la por 1236 ± 60 MeV/c^2. Existe um certo número de *ressonâncias* que correspondem a uma massa ainda maior e que são chamadas *ressonâncias bariônicas*. Algumas delas encontram-se apresentadas na figura 17-23.

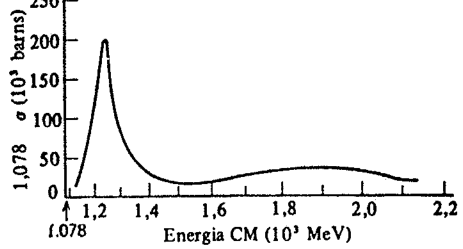


FIGURA 17-20. Seção de choque de espalhamento de mésons π^+ sobre prótons, apresentada em função da energia relativística total do sistema no referencial do centro de massa.

Existem também as *ressonâncias mesônicas*. Por exemplo, o méson ρ é visto como uma ressonância na interação de um π^- com um π^+ no estado final de reações do tipo

$$\pi^- + p \rightarrow \pi^- + \pi^+ + n$$

O ρ tem uma massa de repouso de 765 ± 50 MeV/c^2. Ou seja, a largura da ressonância, e conseqüentemente a vida-média é aproximada à mesma que do Δ (1236). Os números quânticos do méson ρ são: $s = 1, B = 0, P =$ negativa, $T = 1, S = 0$. O ρ decai de volta em dois pions. Um exemplo análogo é o *méson* ω, cuja massa de repouso 783 ± 6 MeV/c^2 e cujos números quânticos são os mesmos que o ρ exceto que $T = 0$. Existem outras ressonâncias mesônicas com massa ainda maior e com spins não superiores a 2. Acredita-se que o *méson* ω e possivelmente outros com massa maior sejam responsáveis pelo caroço repulsivo do potencial núcleon-núcleon. As partículas-ressonâncias, tanto bariônicas quanto mesônicas, têm todas tempos de vida extremamente curtos, pois podem decair via interação forte, através da qual se formaram.

EXEMPLO 17-5

Discuta cada uma das seguintes reações em termos das leis de conservação apresentadas na tabela 17-2 e dos números quânticos de partícula que se encontram na tabela 17-3.

(a) $\pi^- + p \rightarrow \Sigma^+ + K^-$

Esta reação é impossível porque ela implica em uma variação da estranheza de 2.

(b) $K^- + p \rightarrow \Omega^- + K^+ + K^0$

Esta é a reação através da qual o Ω^-, que possui $S = -3$, foi produzido pela primeira vez. Há conserva-

TABELA 17-3. As Partículas Elementares

Nome Genérico	Símbolo da Partícula	Massa de Repouso (MeV/c^2)	Vida-média (s)	Carga Q	Spin Intrínseco s	Número Leptônico L_e ou L_μ	Número Bariônico B	Paridade Intrínseca P	Isospin T	Componente z do Isospin T_z	Estranheza S
Fóton	γ	0	estável	0	1	0	0			0	
Léptons	ν_e	0	estável	0	1/2	+1	0				
	ν_μ	0	estável	0	1/2	+1	0				
	e^-	0,511	estável	−1	1/2	+1	0				
	μ^-	105,7	$2{,}2 \times 10^{-6}$	−1	1/2	+1	0				
Mésons	π^+	139,6	$2{,}6 \times 10^{-8}$	+1	0	0	0	Negativa	1	+1	0
	π^0	135,0	$0{,}9 \times 10^{-16}$	0	0	0	0	Negativa	1	0	0
	π^-	139,6	$2{,}6 \times 10^{-8}$	−1	0	0	0	Negativa	1	−1	0
	K^+	493,8	$1{,}2 \times 10^{-8}$	+1	0	0	0	Negativa	1/2	+1/2	+1
	K^0	497,8	($8{,}6 \times 10^{-11}$ e	0	0	0	0	Negativa	1/2	−1/2	+1
	$\overline{K^0}$	497,8	$5{,}2 \times 10^{-8}$)	0	0	0	0	Negativa	1/2	+1/2	−1
	K^-	493,8	$1{,}2 \times 10^{-8}$	−1	0	0	0	Negativa	1/2	−1/2	−1
	η^0	549	$2{,}5 \times 10^{-19}$	0	0	0	0	Negativa	0	0	0
	η'	958	$> 10^{-21}$	0	0	0	0	Negativa	0	0	0
Bárions	p	938,3	estável	+1	1/2	0	+1	Positiva	1/2	+1/2	0
	n	939,6	930	0	1/2	0	+1	Positiva	1/2	−1/2	0
	Λ^0	1116	$2{,}5 \times 10^{-10}$	0	1/2	0	+1	Positiva	0	0	−1
	Σ^+	1189	$8{,}0 \times 10^{-11}$	+1	1/2	0	+1	Positiva	1	+1	−1
	Σ^0	1192	$< 10^{-14}$	0	1/2	0	+1	Positiva	1	0	−1
	Σ^-	1197	$1{,}5 \times 10^{-10}$	−1	1/2	0	+1	Positiva	1	−1	−1
	Ξ^0	1315	$3{,}0 \times 10^{-10}$	0	1/2	0	+1	Positiva	1/2	+1/2	−2
	Ξ^-	1321	$1{,}7 \times 10^{-10}$	−1	1/2	0	+1	Positiva	1/2	−1/2	−2
	Ω^-	1672	$1{,}3 \times 10^{-10}$	−1	3/2	0	+1	Positiva	0	0	−3

ção da estranheza, uma vez que $S = +1$ para o K^+ e o K^0, enquanto que $S = -1$ para o K^-. A carga e o número bariônico são conservados. São igualmente conservados o momento angular e a paridade, porque o estado final pode ter apenas uma unidade de momento angular orbital. (Lembre que a paridade associada ao momentum angular orbital é dada por $(-1)^l$. Como o isospin e sua componente z são também conservados, vemos que a reação pode ocorrer via interação forte. Se este não fosse o caso, a seção de choque seria muito pequena para ser observada.

(c) $\Omega^- \to \Xi^0 + \pi^-$

Neste caso a carga e o número bariônico são conservados. O momento angular e a paridade são também conservados, tendo o estado final uma unidade de momento angular orbital. Como o valor de T é 0 para o Ω^-, 1/2 para o Ξ^0 e -1 para o π^-, vemos que é necessário haver uma variação de isospin de pelo menos $\Delta T = 1/2$. Além disso, T_z é 0 para o Ω^-, $+1/2$ para o Ξ^0 e -1 para π^-, o que obriga que a componente z do isospin varie de $\Delta T_z = 1/2$. A estranheza também varia da quantidade $\Delta S = 1$. Essas mudanças de números quânticos, que permitem que o decaimento se processe através da interação fraca, proíbem que o decaimento ocorra através dos processos mais rápidos, via interação eletromagnética ou interação forte.

(d) $\pi^+ + p \to p + p + \bar{n}$

Devemos inicialmente determinar os números quânticos do antinêutron $\bar{n}$. Aplicando as regras mencionadas na tabela, encontramos: $Q = 0, s = 1/2, B = -1, P =$ negativa, $T = 1/2, T_z = +1/2, S = 0$. Uma inspeção demonstrará que todos os números quânticos são conservados pela reação, a qual pode então ocorrer via interação forte.

(e) $\bar{n} \to \bar{p} + e^+ + \nu_e$

Se for possível este processo, deve certamente ocorrer via interação fraca, uma vez que ν_e não participa das outras. A carga é conservada pois $Q = -1$ para o $\bar{p}$. O número bariônico total é igual a -1, antes e depois, sendo então conservado. O número leptônico eletrônico é conservado porque ele corresponde ao valor -1 para o e^+ e $+1$ para o ν_e. O momento angular pode ser conservado. A paridade não é definida para léptons, mas a paridade não é uma consideração relevante para a interação fraca envolvendo léptons. O mesmo fato ocorre para o isospin e para a estranheza. Dessa forma, a reação pode ocorrer através da interação fraca. Observe que ela é justamente a conjugação de carga do decaimento β do nêutron.

(f) $\Lambda^0 \to n + \gamma$

Esta reação, se puder ocorrer, obviamente deverá se processar via interação eletromagnética. Como $T_z = 0$ para o Λ^0 e para o γ, enquanto $T_z = -1/2$ para o n, vemos que ela não deve ocorrer porque T_z é conservado na interação eletromagnética. Esta conclusão está de acordo com a experiência e é uma das razões pela qual $T_z = 0$ é atribuído ao fóton. ▲

17-9 HIPERCARGA E QUARKS

Correlacionando-se as propriedades dos mésons e dos hadríons, descobriu-se que seria útil empregar um número quântico Y, denominado *hipercarga*, ao invés do número quântico estranheza S. A hipercarga é definida por

$$Y = S + B \tag{17-44}$$

onde B é o número bariônico. Como B é conservado em todas as interações, as regras relativas à conservação de S se aplicam imediatamente a Y. Gell-Mann, bem como outros, descobriu que o diagrama de Y *versus* T_z para os bárions de spin 1/2 forma uma figura simétrica muito simples e que esse diagrama, quando feito para os mésons de spin 0, apresenta a mesma configuração. Estas figuras em octeto são apresentadas nas figuras 17-21 e 17-22. Elas são chamadas

de octetos por conterem oito partículas, incluindo as duas que ocupam a mesma posição central.

A simetria dessas figuras sugere uma extensão da teoria de matrizes usadas para descrever as propriedades matemáticas detalhadas do spin e do isospin. A extensão é a chamada *teoria SU(3)*, que envolve o grupo de matrizes 3 x 3 unitárias especiais. A figura do octeto, incluindo a dupla ocupação, na posição central, é uma das figuras obtidas pelas propriedades de simetria desse grupo. Outras figuras apresentam uma configuração singlete ou uma configuração decuplete. O méson η' ocupa esse singlete, completando a classificação para todos os nove mésons conhecidos. Existem também nove bárions, entre os quais o Ω^- ainda não foi classificado. Ele não pode estar em um singlete, uma vez que a teoria do SU (3) mostra que isto não seria possível para um bárion de spin 3/2. Ele é então colocado com outros bárions de spin 3/2 no decuplete mostrado na figura 17-23. Todos os membros desse decuplete são ressonâncias, exceto o próprio Ω^-.

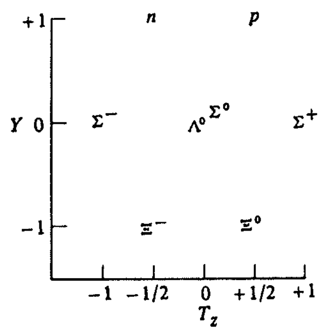


FIGURA 17-21. O octeto de bárions de spin 1/2 e paridade positiva.

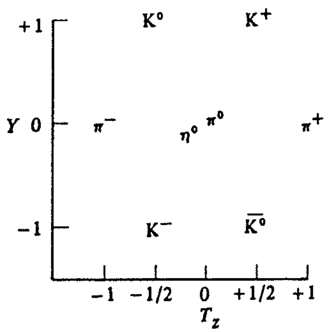


FIGURA 17-22. O octeto de mésons de spin 0 e paridade positiva.

A importância da teoria SU (3) ficou demonstrada quando Gell-Mann e Okubo previram a massa de repouso e os números quânticos do Ω^- antes mesmo que ele tivesse sido observado experimentalmente. A idéia envolvida na predição de massa é que, na ausência de intera-

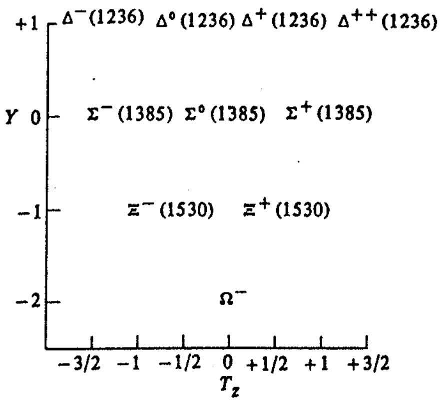


FIGURA 17-23. O decuplete de bárions de spin 3/2 e paridade positiva.

ções fortes e eletromagnéticas, todos os membros de uma configuração devem ter a mesma energia de massa de repouso, sendo que a interação forte remove parte dessa degenerescência (desdobrando a energia de massa segundo Y), enquanto a interação eletromagnética remove a outra parte da degenerescência (desdobrando a energia de massa segundo T_z). Dessa forma, a massa do Ω^- pode ser predita através da extrapolação da dependência da massa como Y, tomando por base os membros já conhecidos do decuplete.

Pode ser observado nas figuras 17-21, 17-22 e 17-23 que tanto a configuração octeto, que é um hexágono, quanto a configuração decupleto, que é um triângulo, têm uma simetria rotacional ternária em relação ao centro. Pode-se dizer certamente o mesmo para a configuração singlete, uma vez que é apenas um ponto no centro. Este fato levou Gell-Mann a postular a existência de *quarks*, um conjunto de três partículas que sob diferentes combinações pode formar os mésons e os bárions. A tabela 17-4 apresenta os números quânticos não-inteiros dos três quarks q_1, q_2 e q_3. Os antiquarks $\bar{q}_1$, $\bar{q}_2$ e $\bar{q}_3$ foram também postulados, sendo que para cada um destes, os valores de Q, B, P, T_z e Y têm sinais opostos daqueles dos quarks correspondentes.

TABELA 17-4. Os Quarks

Símbolo Quark	Q	s	B	P	T	T_z	Y
q_1	+2/3	1/2	+1/3	Positiva	1/2	+1/2	+1/3
q_2	−1/3	1/2	+1/3	Positiva	1/2	−1/2	+1/3
q_3	−1/3	1/2	+1/3	Positiva	0	0	−2/3

Todos os mésons podem ser então formados por uma combinação de um desses três quarks e um desses três antiquarks. As nove combinações possíveis descrevem exatamente os números quânticos dos nove mésons de spin 0, à condição de que se suponha que o quark e o antiquark estejam em um estado $^1S_0$ no qual seus momentos angulares totais sejam nulos, pois seus momentos angulares orbitais são nulos e seus spins são essencialmente antiparalelos. Além disso, as ressonâncias mesônicas, cujos spins vão até 2, podem ser descritas permitindo-se ao sistema quark/antiquark se encontrar no estado $^3S_1$ ou nos estados $^3P_0$, $^3P_1$ e $^3P_2$.

Os bárions podem ser considerados como combinações de estados S de três quarks. Existem ao todo 27 combinações possíveis e cada uma delas possui números quânticos correspondentes a um dos bárions conhecidos. Estas partículas são classificadas nas configurações octeto e decupleto, ilustradas nas figuras 17-21 e 17-23, assim como em duas outras configurações, uma octeto e outra singlete. Estas duas últimas configurações octeto e singlete são populadas por ressonâncias bariônicas.

Existem no entanto problemas com o modelo de quarks. Um desses problemas relaciona-se com o fato de que o decupleto de bárions de spin 3/2 e paridade par seja composto por três quarks no mesmo estado S com spins "paralelos" e tais que dois ou três deles sejam idênticos, como por exemplo $\Omega^- = q_3q_3q_3$. Isto não poderá ocorrer caso os quarks de spin 1/2 sejam férmions, como pode ser visto em todos os outros casos envolvendo entidades com spin 1/2. Um outro problema é que, apesar dos grandes esforços empregados, não foi ainda possível detectar um quark livre. Se um quark fosse liberado de um sistema formado por dois ou três quarks ligados, por ocasião de colisões de altas energias produzidas por raios cósmicos ou por um acelerador, ele deveria ser estável já que sua carga não inteira não o permitiria decair de forma alguma sem violar a conservação da carga. Além disso, essa carga não inteira o tornaria facilmente detectável.

Talvez a razão pela qual os quarks livres ainda não tenham sido observados provenha do fato de que as colisões visando sua produção ainda não sejam suficientemente energéticas. Isto é, é possível que tenham energias de massa de repouso extremamente altas e se juntem entre eles para formar mésons ou bárions com energias de ligação igualmente elevadas, fazendo com que somente energias muito altas sejam capazes de separá-los. Experiências recentes, envolvendo espalhamento de elétrons de alta energia por prótons, têm indicado que o próton é composto por partículas puntiformes. Estas partículas receberam o nome de *partons* mas, na realidade, podem ser quarks ligados. Espera-se que futuros trabalhos experimentais e teóricos possam esclarecer a situação dos quarks na física quântica.

QUESTÕES

1. Por que $^3P_1$ não é uma componente do estado fundamental do dêuteron? O que é que se pode dizer sobre $^1S_0$?

2. Que experiências podem ser realizadas para testar a existência de um sistema estável de dois prótons? E de dois nêutrons?

3. No referencial do centro de massa, a seção de choque diferencial para o espalhamento nêutron-próton é isotrópica a baixas energias. Descreva qualitativamente o comportamento da seção de choque diferencial num sistema de referência em que o próton alvo esteja inicialmente em repouso.

4. Considerando-se o comportamento quântico de um sistema de duas partículas idênticas, falamos de troca das *coordenadas* dessas partículas. Considerando-se o espalhamento nêutron-próton, falamos de troca das *partículas*. Qual é a razão dessa diferença?

5. Por que a seção de choque diferencial de espalhamento próton-próton é necessariamente simétrica com relação a 90° no referencial do centro de massa?

6. Explique por que a seção de choque diferencial de espalhamento é isotrópica se, e somente se, o estado $l = 0$ é o único que participa da interação que produz o espalhamento.

7. Grande parte do que conhecemos sobre as forças que atuam nos átomos é obtida através do estudo dos estados ligados do mais simples dos átomos, o de hidrogênio. Por que é que apenas uma pequena parte do que sabemos sobre as forças que atuam nos núcleos é obtida através do estudo de estados ligados do mais simples dos núcleos, o do deutério?

8. Por que é que o nome isospin é apropriado para ser usado no conceito discutido na seção 17-3?

9. O princípio de exclusão pode ser expresso em termos de isospin? Veja a figura 17-4.

10. Existe uma imagem física de como o momento de um méson π, transferido entre os campos de dois núcleons, produz uma força *atrativa* entre eles? Do ponto de vista do princípio de incerteza posição-momento, é realista supor que essa imagem possa ser encontrada?

11. Que tipos de mésons π podem ser trocados em um espalhamento próton-próton? E no espalhamento nêutron-nêutron?

12. Qual é a partícula que se forma quando um próton emite um méson π^-? E quando um nêutron emite um méson π^+? Por que é que o campo de próton não pode conter um méson π^-, assim como o campo de nêutron não pode conter um méson π^+?

13. Por que se acredita que o caroço repulsivo de um potencial núcleon-núcleon provém da troca de mésons mais pesados que o pion?

14. Com relação a um sistema isolado, que exemplos foram considerados nos primeiros capítulos sobre a conservação do número de férmions e sobre a não conservação do número de bósons?

15. O que significa exatamente a afirmação de que um pion tem paridade intrínseca negativa?

16. A comparação entre a taxa de decaimento em vôo de muons dos raios cósmicos com a taxa de decaimento de muons em repouso fornece a primeira verificação experimental da dilatação do tempo relativista. Qual seria uma maneira possível para efetuar tal comparação?

17. Os muons dos raios cósmicos têm sido tentativamente usados para descobrir câmaras funerárias escondidas nas pirâmides do Egito, da mesma forma que os raios X são usados para descobrir imperfeições internas causadas por bolhas de gás em peças fundidas de metal. Por que são usados muons?

18. Existem outras partículas além dos neutrinos e antineutrinos que têm helicidades bem definidas? Explique.

19. Por que todos os quanta de campo precisam ser bósons?

20. Existem quatro tipos diferentes de mésons K. Por que não se pode lhes atribuir o número quântico de isospin $T = 3/2$ para que eles possam constituir um quarteto de isospin?

21. O que exatamente especifica o número quântico estranheza S?

22. Por que é que, sem o conceito de estranheza, a produção abundante de partículas Λ^0 e K é muito difícil de ser conciliada com seu decaimento lento? Como pode a estranheza fazer essa reconciliação?

23. Existe algum conflito entre a afirmação de que o módulo do isospin não é conservado na interação eletromagnética e a afirmação de que a componente z dos isospin é conservada em tal interação?

24. Seja a experiência do decaimento β ilustrada pela figura 16-5. Considere que ela esteja sendo observada por intermédio de um espelho colocado horizontalmente por baixo do núcleo ao invés de um espelho colocado verticalmente ao lado desse núcleo. Explique como os argumentos do texto relativos ao aparecimento da imagem no espelho do conjugado da carga devem ser modificados, mas de tal forma a conduzir à mesma conclusão.

25. Dê um exemplo de um sistema microscópico cujo comportamento seja invariante pela reversão temporal de um sistema macroscópico cujo comportamento não seja invariante com relação a essa operação.

26. Por que podemos dizer que o méson π^0 é sua própria antipartícula? Todas as partículas possuem antipartículas? O que se pode dizer a esse respeito sobre o fóton?

27. Parece-lhe razoável afirmar que uma ressonância mesônica ou bariônica é uma partícula elementar? O que é exatámente uma partícula elementar?

28. É dito algumas vezes que a estranheza não é o número quântico mais fundamental para ser usado, devido ao fato que a conservação da estranheza é na realidade uma combinação da conservação da hipercarga e da conservação do número bariônico. Explique.

29. Existem constituintes da matéria que não podem ser descritos através de combinações de quarks e antiquarks?

PROBLEMAS

1. Considere a discussão do potencial centrífugo da seção 15-8 e então: (a) Escreva a equação que determina a dependência radial $R(r)$ da autofunção do dêuteron, calculando (7-17) para $l = 0$. (b) Mostre que ela também pode ser escrita sob a forma

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u(r)}{dr^2} + V(r)u(r) = Eu(r)$$

onde

$$u(r) = rR(r)$$

(c) Compare essa expressão com a equação de Schroedinger independente do tempo para problemas unidimensionais. (d) Dê uma interpretação física de $u^*(r)u(r)$. (e) Calcule e dê uma interpretação física da massa reduzida μ.

2. Na equação obtida no problema 1, considere o potencial núcleon-núcleon $V(r)$ como sendo um poço de potencial quadrado de raio r' e profundidade V_0, como indica a figura 17-2. (b) Mostre por substituição que a solução geral da equação obtida é

$$u(r) = A \text{ sen } k_1 r + B \cos k_1 r \qquad r < r'$$

$$u(r) = Ce^{-k_2 r} + De^{k_2 r} \qquad r > r'$$

(c) Calcule k_1 e k_2 em termos de μ, V_0 e da energia de ligação do dêuteron ΔE.

3. (a) Aplique à solução geral obtida no problema 2 as condições em que $R(r)$, e conseqüentemente que $u(r)$, deve ser finita, contínua, unívoca e ter as primeiras derivadas com as mesmas propriedades. (b) Mostre que a aplicação destas condições em $r = 0$, $r = r'$ e $r \to \infty$ conduz à relação

$$\frac{\sqrt{2\mu(V_0 - \Delta E)}}{\hbar} \cot\left[\frac{\sqrt{2\mu(V_0 - \Delta E)}}{\hbar} r'\right] = -\frac{\sqrt{2\mu\,\Delta E}}{\hbar}$$

4. Mostre, por substituição, que a relação obtida no problema 3 tem uma solução com $\Delta E = 2{,}2$ MeV (que é a energia de ligação do dêuteron observada experimentalmente) quando o potencial tem um raio $r' = 2{,}0$ F e uma profundidade $V_0 = 36$ MeV.

5. (a) Use os cálculos feitos nos problemas de 1 a 4 para estimar a dependência radial da autofunção relativa ao estado fundamental do dêuteron num potencial de raio 2,0 F e profundidade 36 MeV. (b) Esboce o potencial $V(r)$ e a função $u(r) = R(r)$. (c) Esboce também a densidade de probabilidade radial $P(r)$.

6. Um núcleon incide sobre outro inicialmente em repouso. Sua energia cinética, que é tam-

bém a energia cinética total do sistema nesse referencial, é K. Mostre que a energia cinética total do sistema no referencial do centro de massa é $K/2$.

7. (a) Mostre que, para um potencial núcleon-núcleon de raio $r' = 2$ F, o maior valor possível para o número quântico momento angular orbital é $l_{max} = 1$, a menos que a energia cinética de cada núcleon seja superior a 30 MeV no referencial do centro de massa. (b) Mostre também que $l_{max} = 2$, a menos que as energias cinéticas sejam superiores a cerca de 60 MeV.

8. (a) Calcule o valor de l_{max} para um próton incidente de 50 MeV sobre um núcleo cujo peso atômico seja $A = 100$. Considere o raio r' do potencial do modelo ótico, no qual o próton se move, como sendo igual à soma do raio à meia altura da distribuição de carga $a = 1{,}07 A^{1/3}$ F com o alcance das forças nucleônicas 2,0 F. (b) Estime também o valor de $\theta \simeq \lambda/r'$ e compare com o ângulo entre os mínimos adjacentes na seção de choque diferencial de espalhamento apresentada na figura 16-25.

9. (a) Use os resultados das medidas de espalhamento de elétron, apresentados na figura 15-6, para calcular o número total de núcleons por unidade de volume no interior de um núcleo típico. (b) Calcule então a distância média centro a centro existente entre os núcleons. (c) Compare esse valor com o raio do caroço repulsivo do potencial núcleon-núcleon e com o alcance da força nucleônica.

10. O princípio de incerteza posição-momento produz um efeito cuja tendência é evitar o colapso do núcleo, o que ocorreria se os potenciais núcleon-núcleon não tivessem regiões repulsivas. (a) Mostre que este princípio impõe que a energia cinética de um núcleon típico confinado em um núcleo de raio r' seja pelo menos K, onde

$$K \propto +\frac{1}{r'^2}$$

(b) Embora K se torne mais positivo à medida que r' diminui, a energia potencial V do núcleon típico se torna mais negativa caso os potenciais núcleon-núcleon sejam puramente atrativos e numa situação em que o núcleo tenha colapsado suficientemente para fazer com que a separação entre todos os pares de núcleons seja menor do que o alcance do potencial núcleon-núcleon. Mostre que, nessas circunstâncias,

$$V \propto -\frac{1}{r'^3}$$

(c) Mostre então que a energia total do núcleon típico $E = K + V$ torna-se cada vez mais negativa à medida que r' continua a diminuir, apesar do princípio de incerteza, caso os potenciais núcleon-núcleon não tenham regiões repulsivas.

11. Use as informações contidas nas figuras 16-14 e 16-34 para determinar os valores de T e T_z correspondentes aos estados fundamentais dos análogos isóbaros: (a) ${}^1H^3$ e ${}^2He^3$; (b) ${}^3Li^7$ e ${}^4Be^7$.

12. Avalie o maior intervalo de tempo possível que um méson π pode existir no campo de um núcleon isolado, antes que ele seja absorvido por esse núcleon. (b) Avalie quantos mésons π podem existir num instante qualquer no campo e situados a uma distância do núcleon da ordem de 2 F, o alcance da força nucleônica. (c) Avalie quantos deles podem existir a distâncias da ordem de 0,5 F, raio do caroço repulsivo.

13. A vida-média do π^0 é determinada mais precisamente através do estado do decaimento em repouso do méson K^+ no modo $K^+ \to \pi^0 + \pi^+$. Mede-se a distância média percorrida pelo π^0 no interior de uma emulsão fotográfica antes que ele decaia no modo de fácil observação $\pi^0 \to e^+ + e^- + \gamma$. A partir do valor dessa distância e calculando-se a velocidade do π^0 em vôo, determina-se sua vida-média. Sendo sua vida-média de $0{,}9 \times 10^{-16}$ s, prediga a distância média percorrida por um π^0 antes que ele decaia.

14. No referencial do laboratório (LAB), a partícula 1 encontra-se em repouso com uma energia relativística total E_1 e a partícula 2 move-se para a direita com uma energia relativística total E_2 e momento linear p_2. (a) Use as equações de transformação momento-energia relativísticas

$$p'_x = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}(p_x - vE/c^2)$$
$$p'_y = p_y$$
$$p'_z = p_z$$
$$E' = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}(E - vp_x)$$

para mostrar que o referencial, no qual o centro das massas relativísticas do sistema se encontra em repouso, se move para a direita com a velocidade

$$v = c\,\frac{cp_2}{E_1 + E_2}$$

relativa ao referencial do laboratório. Mostre também que o momento total do sistema é nulo nesse referencial do centro de massa (CM). (b) Suponhamos agora que as duas partículas tenham a mesma massa de repouso m_0 e que a energia relativística total do sistema no referencial do laboratório seja E_{LAB}. Calcule a energia relativística total E_{CM} do sistema no referencial do centro de massa e mostre que

$$E_{CM} = \sqrt{2m_0c^2 E_{LAB}}$$

15. Use a relação indicada no problema 14b para calcular a energia cinética, no referencial do laboratório, de um próton incidente para a qual o processo de produção de um par próton/antipróton seja energeticamente possível.

16. (a) Considere um antineutrino eletrônico de 1 MeV incidindo sobre um próton. Avalie a seção de choque de produção da seguinte reação

$$\bar{\nu}_e + p \to n + e^+$$

(Sugestão: (i) Suponha que exista uma probabilidade não nula de que a reação ocorra

quando a distância entre o $\bar{\nu}_e$ e p for inferior ao comprimento de onda λ de de Broglie correspondente ao $\bar{\nu}_e$. Estime então o intervalo de tempo durante o qual eles podem permanecer próximos. (ii) Estime a probabilidade P como sendo a razão entre esse intervalo de tempo e o tempo característico $\sim 10^3$ s para essa reação. (É a inversa de $n + e^+ \rightarrow p + \bar{\nu}_e$, a qual é uma alternativa a $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$; o balanço detalhado requer que toda as três reações tenham o mesmo tempo característico, o qual, como se pode ver, é justamente o tempo de vida de nêutrons para a desintegração β.) (iii) Considere que a seção de choque seja $\sim P\lambda^2$.) (b) Use a estimativa para avaliar o livre caminho médio de um $\bar{\nu}_e$ de 1 MeV no chumbo, fazendo e justificando a hipótese de que a seção de choque para a interação com o núcleo de chumbo seja $\sim 10^2$ vezes maior que a correspondente para a interação com o próton.

17. (a) Por que é proibido o decaimento do méson ρ^0 em dois mésons π^0? (b) Supondo que o dêuteron incidente tenha energia suficiente, por que é que a reação $d + d \rightarrow {}^2\text{He}^4 + \pi^0$ não é permitida? (c) Por que o decaimento de um méson π^+ em um e^+ e um γ não é possível? O que impede a reação $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$ de ocorrer quando o nêutron pertencer a um dêuteron?

18. Para cada uma das seguintes reações, indique a interação mais rápida através da qual as leis de conservação permitem que elas ocorram. Se a reação é proibida por todas as interações, diga por quê.

    (a) $p \rightarrow \pi^+ + e^+ + e^-$
    (b) $\Lambda^0 \rightarrow p + e^-$
    (c) $\mu^- \rightarrow e^- + \nu_e + \nu_\mu$
    (d) $n + p \rightarrow \Sigma^+ + \Lambda^0$
    (e) $p + \bar{p} \rightarrow \gamma + \gamma$
    (f) $p + \bar{p} \rightarrow n + \overline{\Sigma^0} + K^0$
    (g) $K^0 \rightarrow \pi^+ + \pi^- + \pi^0 + \pi^0$

19. Descreva cada um dos bárions da tabela 17-3 através de uma combinação de três quarks que reproduza corretamente os números quânticos.

20. Associe um méson da tabela 17-3 a cada uma das nove combinações de quarks e antiquarks, discutindo as ambigüidades que eventualmente ocorram.

A

Apêndice
A Teoria da Relatividade Especial

O objetivo deste apêndice é desenvolver os resultados da teoria da relatividade especial de Einstein que serão necessários ao nosso estudo da física quântica. Evidentemente, é provável que muitos estudantes já tenham trabalhado com a relatividade, no estudo da mecânica clássica e/ou do eletromagnetismo, antes de iniciar o estudo da física quântica. Para esses estudantes, este apêndice pode ser útil como uma revisão. Para os outros, ele deve ser útil como um tratamento conciso dos resultados mais importantes da relatividade.

A TRANSFORMAÇÃO DE GALILEU E A MECÂNICA

Na física clássica, o *estado* de um sistema mecânico em um certo instante pode ser completamente descrito se construirmos um sistema de referência, e o usarmos para especificar as coordenadas das partículas que constituem o sistema e suas derivadas em relação ao tempo. Se conhecemos as massas das partículas e as forças que atuam entre elas, as equações de movimento de Newton tornam possível o cálculo do estado do sistema em qualquer instante futuro em termos de seu estado no instante inicial. Porém freqüentemente é desejável que, durante ou após um cálculo desse tipo, especifiquemos o estado do sistema em termos de um novo sistema de referência que esteja se transladando (ou seja, não girando), em relação ao primeiro referencial, com velocidade constante. Surgem duas questões: (1) Como transformamos a nossa descrição do sistema do referencial antigo para o novo? (2) O que acontece às equações que governam o movimento do sistema ao fazermos esta transformação? Essas são as duas questões com as quais a teoria da relatividade especial se ocupa. (Na teoria geral, que não será necessária ao nosso estudo da física quântica, são consideradas transformações que envolvem a aceleração de um sistema em relação ao outro.)

A figura A-1 mostra uma partícula de massa m cujo movimento sob influência da força **F** está especificado em termos de dois sistemas de referência. O sistema de referência "sem linha" está se movendo relativamente ao sistema "com linha" com velocidade v em um sentido que, por construção, é o sentido positivo dos eixos colineares x' e x. Por definição, os tempos t' e t medidos nos dois referenciais são ambos nulos no instante em que o plano $y'z'$ coincide com o plano yz. Nestes dois sistemas, há dois conjuntos de quatro números (x', y', z', t') e (x, y, z, t) que podem ser igualmente bem utilizados para especificar as coordenadas da par-

tícula em qualquer instante de tempo. Quais são as relações entre estes dois conjuntos de números? Segundo a física clássica, são

$$\begin{aligned} x' &= x - vt \\ y' &= y \\ z' &= z \\ t' &= t \end{aligned} \qquad \text{(A-1)}$$

Estas relações são conhecidas como *Transformação Galileana*. Os argumentos simples da física clássica que levam a elas são:

1. Se os zeros das escalas de tempo utilizadas nos referenciais diferentes são por definição iguais em algum instante e posição, então segundo a física clássica as duas escalas de tempo permanecerão as mesmas para todos os instantes e todas as posições, de forma que $t' = t$.

2. Como por construção os planos $x'y'$ e xy coincidem sempre, temos $z' = z$; e, de maneira similar, temos $y' = y$.

3. Como no intervalo de tempo entre zero e $t' = t$ o plano $y'z'$ se move no sentido positivo do eixo x' uma distância vt, a coordenada x' será menor do que a coordenada x por este valor. Assim, $x' = x - vt$.

A transformação de Galileu constitui a resposta dada pela física clássica à primeira questão proposta anteriormente.

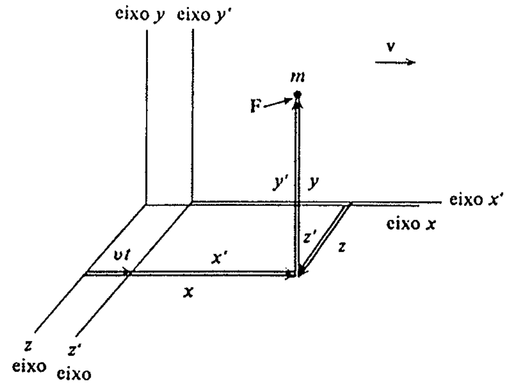


FIGURA A-1. Um sistema de referência x', y', z', t' se transladando com velocidade constante v em relação a um referencial x, y, z, t. Supomos que os eixos x' e x sejam colineares.

A resposta à segunda questão é dada pela mecânica clássica usando-se a transformação de Galileu para converter as equações de Newton no referencial x, y, z, t

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = F_x \qquad m\frac{d^2y}{dt^2} = F_y \qquad m\frac{d^2z}{dt^2} = F_z \qquad \text{(A-2)}$$

na forma que essas equações tomam no referencial x', y', z', t'. Observe que para que (A-2) seja válida é necessário que o referencial x, y, z, t seja um *referencial inercial*, isto é, um referencial no qual um corpo que não sofre ação de uma força, e que está inicialmente em repouso, permanece em repouso.

Diferenciando duas vezes cada uma das três primeiras equações de (A-1) em relação a t, e usando a quarta para escrever $t' = t$, é trivial demonstrar que

$$\frac{d^2x'}{dt'^2} = \frac{d^2x}{dt^2} \qquad \frac{d^2y'}{dt'^2} = \frac{d^2y}{dt^2} \qquad \frac{d^2z'}{dt'^2} = \frac{d^2z}{dt^2}$$

Em outras palavras, a aceleração da massa m medida no referencial com linha é a mesma medida no referencial sem linha. Evidentemente, a razão é que dois referenciais que se relacionam por uma transformação de Galileu não estão acelerando um em relação ao outro, de forma que a transformação não modifica a aceleração medida. Além disto,

$$F_{x'} = F_x \qquad F_{y'} = F_y \qquad F_{z'} = F_z$$

pois a componente da força F que atua sobre m na direção dos eixos x' ou x é a mesma, qualquer que seja o referencial em que a observamos, e analogamente este resultado vale para as outras componentes. Calculando as componentes sem linha da aceleração e da força em (A-2) em termos das duas correspondentes com linha, mas sem mexer na massa, já que na física clássica a massa é uma propriedade intrínseca de uma partícula, cujo valor não pode depender do sistema de referência, obtemos as equações de movimento no sistema com linha

$$m\frac{d^2x'}{dt'^2} = F_{x'} \qquad m\frac{d^2y'}{dt'^2} = F_{y'} \qquad m\frac{d^2z'}{dt'^2} = F_{z'} \qquad \text{(A-3)}$$

Observe que (A-3) tem exatamente a mesma forma de (A-2). Portanto, parte da resposta à segunda equação é que as equações de Newton, que governam o comportamento do sistema mecânico, não mudam quando fazemos uma transformação de Galileu. O referencial x, y, z, t era um referencial inercial, pois $d^2x/dt^2 = d^2y/dt^2 = d^2z/dt^2 = 0$ se $F = 0$. De (A-3), vemos que x', y', z', t' também é um referencial inercial, pois $d^2x'/dt'^2 = d^2y'/dt'^2 = d^2z'/dt'^2 = 0$ se $F = 0$.

Como as equações de Newton são idênticas em quaisquer dois referenciais inerciais, e como o comportamento de um sistema mecânico é governado por estas equações, temos então que os comportamentos de todos os sistemas mecânicos serão idênticos em todos os referenciais inerciais, embora estes referenciais se movam com velocidade constante em relação uns aos outros. Esta previsão é verificada por um grande número de evidências experimentais.

A TRANSFORMAÇÃO DE GALILEU E O ELETROMAGNETISMO

A seguir, queremos estudar o comportamento de sistemas eletromagnéticos quando fazemos uma transformação de Galileu. Os fenômenos eletromagnéticos são tratados na física clássica em termos das equações de Maxwell, que governam seu comportamento, da mesma forma que as equações de Newton governam o comportamento de fenômenos mecânicos. Não vamos na verdade fazer as transformações galileanas nas equações de Maxwell, como fizemos para as de Newton, pois o cálculo é complicado. Em vez disso, enunciamos os resultados: as equações de Maxwell *mudam* de forma matemática sob uma transformação galileana, em grande contraste com o comportamento das equações de Newton. Também vamos discutir o significado físico deste resultado.

Como o estudante provavelmente sabe, as equações de Maxwell prevêem a existência de perturbações eletromagnéticas que se propagam através do espaço com a maneira característi-

ca de movimento ondulatório. Os físicos do século dezenove, que tinham uma visão mecanicista, estavam persuadidos que a propagação de ondas previstas pelas equações de Maxwell exigiria a existência de um meio de propagação mecânico. Assim como as ondas sonoras se propagam através de um meio mecânico, o ar, também, de acordo com esta visão, as ondas eletromagnéticas devem se propagar através de um meio mecânico, que foi por eles chamado de *éter*. Exigiu-se deste meio de propagação propriedades bastante estranhas, para que não entrasse em choque com alguns fatos conhecidos. Por exemplo, ele deveria não ter massa, já que as ondas eletromagnéticas, como a luz, podem se propagar através do vácuo; mas teria que ter propriedades elásticas de forma a poder transmitir as vibrações que são inerentes à idéia de movimento ondulatório. Apesar de tudo isto, os físicos daquela época achavam que o conceito de éter era mais atraente do que a alternativa de ondas eletromagnéticas se propagando sem o auxílio de um meio.

Supôs-se que as equações eletromagnéticas, na forma apresentada por Maxwell, fossem válidas para o sistema de referência em repouso em relação ao éter, o chamado *referencial do éter*. Uma solução destas equações levou a uma previsão do valor da velocidade de propagação das ondas eletromagnéticas no vácuo. Este resultado foi de $2{,}998 \times 10^8$ m/s $= c$, que, dentro do erro experimental, estava de acordo com o valor da velocidade da luz que fora medido por Fizeau. No entanto, em um sistema de referência que se move com velocidade constante em relação ao éter, as equações de Maxwell mudavam de forma, quando se usava as transformações de Galileu para calculá-las no referencial em movimento. Como seria esperado, quando essas equações eram utilizadas para obter uma previsão da velocidade de propagação da onda eletromagnética que seria medida em um referencial em movimento relativamente ao éter, obtinha-se que esta velocidade tinha um valor diferente de c.

O cálculo complicado que previa a velocidade da luz medida em um sistema de referência em movimento relativamente ao éter, feito ao transformarmos as equações de Maxwell em equações no sistema de referência em movimento, através das transformações de Galileu, e depois resolvendo essas novas equações neste referencial, nos deram a seguinte previsão simples:

$$v_{\text{luz em relação a referencial em movimento}} = v_{\text{luz em relação ao éter}} - v_{\text{referencial em movimento em relação ao éter}} \qquad \text{(A-4)}$$

onde $v_{\text{luz em relação ao éter}} = c$. A previsão estava de acordo com duas idéias físicas simples:

1. A luz se propaga com uma velocidade de valor fixo c em relação ao seu meio de propagação, o éter, da mesma forma que as ondas sonoras se propagam com uma velocidade de valor fixo com relação ao seu meio de propagação, o ar.

2. A velocidade da luz em relação a um referencial em movimento em relação do éter pode ser obtida através de uma adição vetorial comum entre velocidades relativas.

Deve ser observado que os argumentos que justificam a adição vetorial das velocidades são na realidade os mesmos que justificam a transformação galileana. Por exemplo, em um caso no qual todo o movimento está ao longo do eixo x' ou x, (A-4) pode ser imediatamente obtida fazendo-se uma derivação em relação ao tempo da primeira equação de (A-1), e usando-se a quarta, $t' = t$.

Em resumo, a física teórica dos últimos anos do século XIX baseava-se em três fundamentos: as equações de Newton, as equações de Maxwell e as transformações galileanas. Quase tudo que podia ser deduzido a partir desses fundamentos estava bem de acordo com as experiências que tinham sido feitas até a época. Em relação ao que estivemos discutindo, eles previam que sistemas de referência em movimento uniforme relativamente uns aos outros eram completamente equivalentes no que diz respeito a fenômenos mecânicos, mas não eram equivalentes quando se tratava de fenômenos eletromagnéticos; havia um único referencial, o *éter*, no qual a velocidade da luz tem um módulo com valor numérico c.

A EXPERIÊNCIA DE MICHELSON-MORLEY

Em 1887, Michelson e Morley fizeram uma experiência que se mostrou de grande importância. A experiência foi planejada com a intenção de estudar o movimento da Terra em relação ao referencial do éter. Como a Terra se move em torno do Sol, pareceria não realístico fazer *a priori* a hipótese de que o éter se movia com a Terra, e, como vamos indicar mais tarde, já eram conhecidas na época observações experimentais que contradiziam essa hipótese. Seria muito mais razoável supor que o éter estivesse em repouso em relação ao centro de massa do sistema solar, ou ao centro de massa do universo. No primeiro caso, a velocidade da Terra em relação ao referencial do éter teria um módulo da ordem de 10^4 m/s; no segundo caso, ele seria um pouco maior. A idéia básica da experiência era medir a velocidade da luz em duas direções perpendiculares a partir de um sistema de referência fixo à Terra. Se considerarmos por momentos a teoria clássica, resumida na adição vetorial (A-4), veremos que a teoria prevê que as velocidades medidas deverão ter valores diferentes quando a luz se propagar em direções diferentes em relação à direção de movimento do observador através do éter.

Embora a diferença esperada entre as duas velocidades da luz medidas fosse pequena, devido ao fato de que a velocidade da Terra em relação ao éter é pequena comparada à velocidade da luz em relação ao éter, Michelson e Morley construíram um aparelho com um interferômetro que seria suficientemente sensível para detectar e medir esta diferença. Eles se surpreenderam extremamente ao verificar que não puderam detectar nenhuma diferença. Eles, e muitos investigadores depois deles, repetiram as medidas com equipamentos aperfeiçoados, mas nunca se observou diferença alguma. Apesar das previsões da teoria clássica, a experiência de Michelson-Morley mostrou que a velocidade da luz tem o mesmo valor, c, medida em direções perpendiculares em um sistema de referência que se supõe estar em movimento através do referencial do éter.

Estes resultados chamaram a atenção da maioria dos físicos, e muitos deles tentaram inventar explicações que seriam consistentes com os resultados de Michelson-Morley e que ainda mantivessem o máximo possível das teorias físicas então existentes. Entre essas explicações, foram notáveis a "hipótese do arrastamento do éter" e a "teoria da emissão".

A hipótese do arrastamento do éter supunha que o referencial do éter fosse localmente fixo a todos os corpos de massa finita. Era atrativa porque explicaria os resultados de Michelson-Morley, e não envolveria modificações nas teorias existentes. Mas não poderia ser aceita por muitas razões, entre as quais a principal se relacionava ao fenômeno astronômico chamado aberração da luz. Era sabido, desde o século XVIII, que as posições aparentes das estrelas se movem anualmente em círculos de diâmetros muito pequenos. Este é um efeito puramente cinemático, devido ao movimento da Terra em torno do Sol; de fato, é o mesmo efeito que faz com que a chuva pareça cair fazendo um ângulo com a vertical para um observador em movimento. A partir desta analogia, é fácil ver que a aberração da luz não existiria caso a luz devesse se propagar com velocidade de módulo constante em relação ao referencial do éter, e se este referencial fosse arrastado pela Terra.

Na teoria da emissão, as equações de Maxwell são modificadas de forma a que a velocidade da luz fique associada à velocidade de sua fonte. Isto também explicaria os resultados de Michelson-Morley, já que sua fonte luminosa estava fixa ao interferômetro utilizado para medir a diferença das velocidades da luz; mas essa teoria deveria ser rejeitada porque estava em conflito com medidas astronômicas relativas a estrelas binárias. Estrelas binárias são pares de estrelas que giram rapidamente em torno de seu centro de massa comum. Considere esse par num ins-

tante em que uma esteja se movendo na direção da Terra e a outra esteja se afastando. Então, se a teoria da emissão é válida, em relação à Terra, a velocidade da luz de uma das estrelas seria maior do que a da luz da outra estrela. Isto faria com que as estrelas parecessem se mover em órbitas muito estranhas. No entanto, em 1913 De Sitter mostrou que os movimentos observados das estrelas binárias são explicados de forma precisa pela mecânica newtoniana quando a velocidade da luz por elas emitida é considerada com módulo independente de seu movimento.

Todas as evidências experimentais (incluindo as evidências de uma série de experiências contemporâneas extremamente precisas) eram consistentes apenas com a conclusão de que não há um *sistema especial* de referência, ou referencial do éter, com a propriedade única de que apenas neste referencial a velocidade da luz tenha módulo igual a c. Exatamente da mesma forma que para referenciais inerciais e fenômenos mecânicos, *todos os referenciais* em movimento relativo com velocidade constante são equivalentes, no sentido que a velocidade da luz medida em cada referencial tem o mesmo módulo c. Colocando de forma sucinta a *evidência experimental:*

A velocidade da luz no vácuo independe do movimento do observador e do movimento da fonte.

O POSTULADO DE EINSTEIN

Einstein foi, em 1905, o primeiro a perceber que os físicos deveriam abandonar o conceito enganador e infrutífero do éter. Em essência, aceitou a hipótese de que a luz se propaga através do vácuo, e que o vácuo é realmente vazio! Sem nenhum referencial do éter, o único sistema de referência que pode ter algum significado para um observador medindo a velocidade da luz é o referencial fixo em relação a ele mesmo. Então não é de surpreender que um observador em todos os casos obtenha o mesmo resultado numérico, c, quando ele mede o módulo da velocidade da luz. Einstein enunciou como um *postulado*:

As leis dos fenômenos eletromagnéticos, bem como as leis da mecânica, são as mesmas em todos os sistemas de referência inerciais, apesar de estes sistemas se moverem uns em relação aos outros. Conseqüentemente, todos os referenciais inerciais são completamente equivalentes para todos os fenômenos.

Este postulado exigia que Einstein modificasse ou as equações de Maxwell ou as transformações de Galileu, já que as duas juntas implicam o contrário do postulado. Embora em 1905 a teoria da emissão ainda pudesse ser considerada aceitável, ele escolheu não modificar as equações de Maxwell. Foi então forçado a modificar a transformação de Galileu. Este foi um gesto audacioso. A crença intuitiva na validade das transformações galileanas era tão forte que seus contemporâneos nunca as haviam questionado seriamente. No entanto, como veremos, a transformação bem diferente adotada por Einstein em substituição à transformação galileana é baseada em considerações físicas realísticas, enquanto que a transformação galileana é flagrantemente não realística. Outra indicação da ousadia de Einstein é que nossas considerações anteriores implicam que qualquer modificação nas transformações de Galileu exigiriam alguma modificação correspondente nas equações de Newton, de forma a que o postulado continuasse a ser válido. Veremos em breve a que resultado isto levou, mas antes devemos estudar as novas equações de transformação.

SIMULTANEIDADE

Considere a quarta equação das transformações de Galileu (A-1), que é

$$t' = t$$

A equação diz que a escala de tempo é a mesma para todos os lugares e todos os instantes de tempo em quaisquer dois sitemas de referência se movendo uniformemente um em relação ao outro. Isto é equivalente a dizer que existe uma escala universal de tempo para todos estes referenciais. Isto é verdade? Para descobri-lo, devemos investigar realisticamente os processos utilizados em medidas de tempo.

Vamos inicialmente ocupar-nos com o problema de definir uma escala de tempo em um único referencial. O processo básico envolvido em qualquer medida de tempo é uma medida de simultaneidade. Como escreveu Einstein, "Se eu digo 'Este trem chega aqui às sete horas', estou querendo dizer algo como: 'O ponteiro pequeno do meu relógio indicar sete e o trem chegar são eventos simultâneos'." Evidentemente, não há problema nenhum em determinar a simultaneidade de eventos que ocorrem basicamente na mesma posição, como o trem e o relógio *próximo* usado para medir o tempo de sua chegada. Mas há um problema na determinação da simultaneidade de eventos que ocorrem em posições *separadas*. Na verdade, este é o problema básico envolvido na construção de uma escala de tempo para um sistema de referência. Para que tenhamos uma escala de tempo válida para todo um sistema de referência, devemos ter uma série de relógios distribuídos pelo referencial, de forma que sempre haverá um relógio próximo que pode ser utilizado para medir o tempo em suas vizinhanças. Esses relógios devem ser sincronizados; isto é, devemos ser capazes de dizer, de quaisquer dois destes relógios separados A e B: "O ponteiro pequeno do relógio A e o ponteiro pequeno do relógio B indicam 7 simultaneamente".

Os estudantes devem agora estar imaginando uma série de métodos para determinação de simultaneidade em posições separadas. Todos eles certamente envolvem a transmissão de sinais entre duas posições. Se tivéssemos à nossa disposição um método de transmissão de sinais com velocidade infinita, o problema de determinar a simultaneidade de eventos que ocorrem em locais diferentes não seria maior do que o de determiná-la para eventos ocorrendo no mesmo local. Este era o ponto onde as transformações de Galileu estavam erradas, ao supor implicitamente a existência de um tal método de sincronização. Na verdade, este método não existe. Como estamos de acordo em sermos realísticos no desenvolvimento de uma escala de tempo, devemos usar sinais de sincronização reais. Sinais luminosos (ou outros sinais eletromagnéticos) são claramente os mais apropriados, pois têm a mesma velocidade de propagação sob quaisquer circunstâncias. Essa propriedade simplifica tremendamente o processo de determinação de simultaneidade. Somos levados então à *definição de simultaneidade para eventos separados*, dada por Einstein:

Um evento ocorrendo em um tempo t_1 e posição x_1 é simultâneo a um evento ocorrendo em um tempo t_2 e posição x_2 se sinais luminosos emitidos em t_1 de x_1 e em t_2 de x_2 chegarem simultaneamente ao ponto médio entre x_1 e x_2, medido geometricamente.

Esta definição, ilustrada na figura A-2, faz a afirmação bastante razoável de que dois eventos separados são simultâneos para um observador situado no ponto médio entre suas posições, se ele vê os dois acontecerem simultaneamente. Observe que na teoria de Einstein a simultaneidade no tempo não tem um significado absoluto, independente da localização no espaço, como ocorre na teoria clássica. A definição mistura intimamente os tempos t_1 e t_2 e as coordenadas espaciais x_1 e x_2.

Uma conseqüência disto é que dois eventos que são simultâneos quando observados de um sistema de referência em geral não são simultâneos quando observados de um segundo sistema de referência que está se movendo em relação ao primeiro. Para verificarmos isto, consideremos uma "experiência imaginária"* bem simples, adaptada de uma utilizada por Einstein.

* O termo vem do alemão *Gedanken experiment* (em inglês, *thought experiment*) e foi inventado por Einstein para designar uma experiência idealizada, cuja realização não viola nenhuma lei da Física, mas que eventualmente, por dificuldades práticas, não pode ser efetivamente executada. O termo já apareceu no Capítulo 3. Utiliza-se também a forma equivalente "experiência imaginada". (N. do T.)

A figura A-3 ilustra a seguinte seqüência de eventos do ponto de vista de um observador O que está em repouso em relação ao chão. Este observador colocou duas cargas de dinamite C_1 e C_2 de forma tal que as distâncias $\overline{OC}_1$ e $\overline{OC}_2$ sejam iguais. Ele faz com que elas explodam simul-

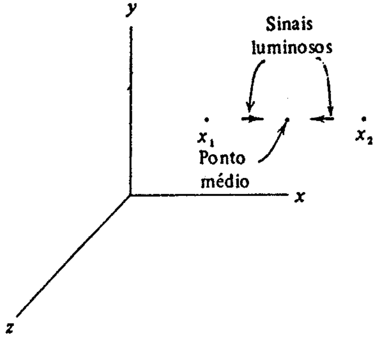


FIGURA A-2. Ilustração da definição de simultaneidade dada por Einstein.

taneamente neste sistema de referência enviando simultaneamente sinais luminosos a C_1 e a C_2 que atuam como detonadores. (Ele está utilizando uma recíproca da definição dada anteriormente.) Suponhamos que faça isto de forma tal que, em seu referencial, as explosões ocorram quando ele está em frente de $0'$, um observador situado em um trem se movendo com uma velocidade muito grande v. As explosões fazem marcas C_1' e C_2' sobre o lado do trem. Após a experiência, $0'$ pode medir as distâncias $0'C_1'$ e $0'C_2'$. Ele deveria, como vai, achar que elas são iguais, porque, se não fosse assim, o espaço não seria homogêneo. As explosões também produzem sinais luminosos. O observador O vai receber esses sinais simultaneamente, confirmando que em seu referencial as explosões ocorreram simultaneamente. No entanto, O' vai receber o sinal originado em C_2' antes de receber o sinal originado em C_1', simplesmente porque o trem se moveu durante o intervalo de tempo finito necessário para que a luz o atinja. Como as explosões ocorreram em pontos eqüidistantes de O', mas os sinais luminosos não foram recebidos simultaneamente, ele deve concluir que em seu sistema de referência as explosões não foram simultâneas.

Estas discordâncias com relação à simultaneidade conduziram a resultados interessantes.

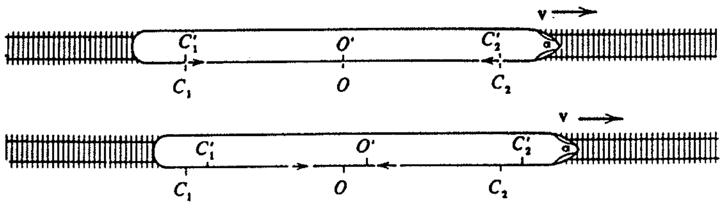


FIGURA A-3. Duas vistas sucessivas de um trem se movendo com velocidade constante v, do ponto de vista de um observador situado no chão O. As pequenas setas indicam sinais luminosos.

Do ponto de vista de O, $\overline{C_1C_2} = \overline{C_1'C_2'}$. Mas segundo O', C_2' passou por C_2 antes de C_1' passar por C_1, já que ele recebeu o sinal de C_2' antes. Assim, O' deve concluir que $\overline{C_1C_2} < \overline{C_1'C_2'}$. Se isto não for evidente, pode ser demonstrado construindo-se diagramas que mostram a seqüência dos eventos do ponto de vista de O'. A discordância na simultaneidade também fará com que

dois observadores discordem com relação ao andamento de relógios fixados em seus respectivos sistemas de referências. Como veremos, a natureza de sua discordância a respeito da medida de intervalos de distância e tempo é tal que faz com que O e O' possam achar o mesmo valor c para a velocidade dos pulsos luminosos que partem de C_1 ou C_2.

A DILATAÇÃO DO TEMPO E A CONTRAÇÃO DO COMPRIMENTO

Consideremos aqui uma segunda experiência imaginária feita com objetivo de facilitar o cálculo quantitativo dos dois efeitos relativísticos que foram observados qualitativamente na experiência anterior. Um observador O', que se move com velocidade v em relação ao observador O, deseja comparar um intervalo de tempo medido por seu relógio com uma medida do mesmo intervalo de tempo feita por relógios pertencentes a O. Eles já estabeleceram que, quando estiverem em repouso um em relação ao outro, todos os relógios envolvidos tenham o mesmo andamento e estejam sincronizados. Mas é evidente que, mesmo quando em movimento relativo, a leitura de um relógio de O' pode ser comparada com a leitura de um relógio de O que esteja momentaneamente coincidente com o primeiro, sem muitas complicações. Assim, medidas de um intervalo de tempo feitas com relógios nos dois referenciais podem ser comparadas pelo processo ilustrado na figura A-4. O' envia um sinal para um espelho, que o reflete de volta a ele. Tanto O quanto O' gravam a emissão do sinal com os relógios C_1 e C', que são coincidentes nesse instante. Eles usam os relógios C_2 e C', que são coincidentes quando o sinal de luz é recebido de volta do espelho, para gravar o tempo de sua recepção. Os dois eventos definindo o princípio e o fim do intervalo de tempo a ser comparado são a emissão e a recepção do sinal de luz.

O tempo decorrido entre esses dois eventos, medido por O', é $T' = 2\Delta t'$, onde $\Delta t' = l'/c$ com l' sendo a distância ao espelho, medida neste referencial. O tempo decorrido medido por O é $T = 2\Delta t$. Da figura, e do teorema de Pitágoras, é evidente que

$$c^2\Delta t^2 = v^2\Delta t^2 + l^2$$

onde l é a distância ao espelho medida por O. Resolvendo esta equação, obtemos para Δt

$$\Delta t^2 = \frac{l^2}{c^2 - v^2} = \frac{l^2}{c^2}\frac{1}{1 - v^2/c^2}$$

ou

$$\Delta t = \frac{l}{c}\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

Mas é fácil mostrar que observadores se movendo um em relação ao outro não podem discordar a respeito de medidas de distâncias *perpendiculares* à direção do movimento, porque discordâncias a respeito da simultaneidade estão relacionadas com tempos de propagação finitos para sinais de sincronização que se propagam na direção paralela à direção do movimento relativo. Portanto, temos $l = l'$, e assim

$$\Delta t = \frac{l'}{c}\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = \frac{\Delta t'}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

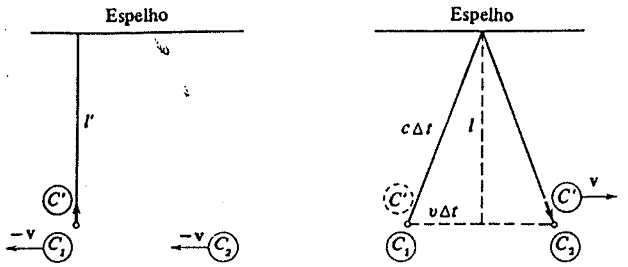


FIGURA A-4. A comparação de um intervalo de tempo medido por dois observadores. *À esquerda*: A figura mostra a situação no instante da emissão de um sinal luminoso (a seta pequena), do ponto de vista de O'. *À direita*: A figura mostra a situação no instante de sua recepção, do ponto de vista de O.

Obtemos portanto

$$T = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} T' \qquad \text{(A-5)}$$

Obtivemos que um intervalo de tempo entre dois eventos ocorrendo no mesmo local em um certo referencial é *maior* por um fator de $1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ em um referencial se movendo em relação ao primeiro, e, conseqüentemente, no qual os dois eventos ocorrem em posições separadas. O intervalo de tempo medido no referencial no qual os eventos ocorrem no mesmo local é chamado *tempo próprio*. O efeito relacionado a isto é chamado *dilatação do tempo*.

Consideremos agora a mesma experiência, mas imaginemos uma régua colocada no referencial O com um dos extremos no relógio C_1 e o outro no relógio C_2. Chamemos de L o comprimento da régua medida no referencial O, em relação ao qual ela está em repouso. Queremos calcular L', o comprimento da régua medida no referencial O'.

Neste referencial, a régua está se movendo em uma direção paralela a seu próprio comprimento. Como a velocidade de O' em relação a O é **v**, a velocidade de O, e também da régua, em relação a O' deve ser exatamente $-$**v**. Se não fosse assim, haveria uma assimetria inerente entre os dois referenciais que não é permitida pelo postulado de Einstein. T' é o intervalo de tempo entre o instante que O' vê o extremo da frente da régua passar pelo seu relógio C' e o instante em que vê o extremo de trás da régua passar pelo relógio. Este intervalo de tempo está relacionado com o comprimento L' da régua medido no referencial O', e com o módulo v de sua velocidade medida neste referencial, pela equação

$$L' = vT'$$

Também podemos estabelecer uma equação relacionando as grandezas correspondentes medidas no referencial O. Neste referencial, C', que está se movendo com velocidade de módulo v, percorre a distância L em um tempo T. Assim

$$L = vT$$

Das duas últimas equações, temos

$$L' = L\frac{T'}{T}$$

Mas o argumento de dilatação do tempo mostra que

$$\frac{T'}{T} = \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

Portanto,

$$L' = \sqrt{1 - v^2/c^2}\, L \qquad \text{(A-6)}$$

Obtivemos que mede-se uma régua como sendo *menor* por um fator $\sqrt{1 - v^2/c^2}$ quando a medida é feita em um referencial que se move na direção *paralela* ao seu próprio comprimento, comparada ao seu comprimento medido em um referencial em relação ao qual ela está em repouso. O comprimento da régua medido no referencial no qual está em repouso é chamado seu *comprimento próprio*. O efeito é chamado *contração de Lorentz*. Observe que uma comparação de (A-6) com a equação imediatamente acima mostra que o fator que relaciona o intervalo de tempo T' com T é o mesmo (e não o recíproco) que o fator relacionando a distância L' com L.

A TRANSFORMAÇÃO DE LORENTZ

Vamos agora obter as equações que são utilizadas na teoria da relatividade para transformar variáveis espaciais e temporais de um sistema de referência para outro que se move com velocidade constante em relação ao primeiro. Nosso argumento será guiado pelo que já aprendemos, mas em uma análise final ele é uma dedução independente baseada na evidência experimental de que a velocidade da luz independe do movimento do observador e da fonte.

Consideremos uma terceira experiência imaginária envolvendo dois observadores O e O', com O' se movendo relativamente a O com uma velocidade de módulo v no sentido positivo dos eixos x e x'. Os planos $x'y'$ e xy são sempre coincidentes, como é mostrado na figura A-1, e as origens de seus sistemas de referência coincidem no instante $t = t' = 0$. Neste instante O' produz um sinal luminoso em sua origem, que produz uma frente de onda luminosa que se expande a partir do ponto de emissão com velocidade de módulo c em todas as direções. Portanto, segundo O' a frente de onda em um tempo t' será uma esfera, centrada em sua origem, de raio $r' = ct'$. As coordenadas de qualquer ponto pertencente à frente de onda neste instante vão então satisfazer à equação de uma esfera

$$x'^2 + y'^2 + x'^2 = c^2 t'^2 \qquad \text{(A-7)}$$

Mas também será igualmente verdadeiro que de acordo com O a luz se expande a partir de seu ponto de emissão, a origem, com velocidade de módulo c em todas as direções. Assim, do ponto de vista de O, a frente de onda em um tempo t também é uma esfera de raio $r = ct$ centrada em sua própria origem, e satisfazendo à equação

$$x^2 + y^2 + z^2 = c^2 t^2 \qquad \text{(A-8)}$$

Vamos encontrar relações entre os dois conjuntos de variáveis (x', y', z', t') e (x, y, z, t) que fa-

çam com que tanto (A-7) quanto (A-8) sejam válidas, isto é, que transformem uma equação na outra.

Somos levados pelas nossas considerações precedentes a supor a seguinte forma para as equações de transformação

$$\begin{aligned} x' &= \gamma(x - vt) \\ y' &= y \\ z' &= z \\ t' &= \gamma(t + \delta) \end{aligned} \tag{A-9}$$

onde γ é uma grandeza adimensional, presumivelmente envolvendo a velocidade relativa dos dois referenciais, v, e a velocidade da luz, c, e onde δ é uma grandeza, também presumivelmente envolvendo estas velocidades, que deve ter dimensões de tempo. Vamos em breve determinar expressões para γ e δ, mas já podemos dizer que devemos ter $\gamma \to 1$ e $\delta \to 0$ se $v/c \to 0$. A razão disto é que para $\gamma = 1$ e $\delta = 0$ (A-9) se reduz para as transformações galileanas (A-1), que é o que deve ocorrer já que a transformação galileana seria basicamente correta se a velocidade relativa v dos referenciais for extremamente pequena comparada à velocidade c dos sinais usados para sincronizar os relógios nos referenciais. Introduzimos o termo aditivo δ na quarta equação quando v/c não é pequeno porque segundo O' o tempo de qualquer evento medido por O deve ser corrigido de um erro de sincronização entre o relógio utilizado por O no evento e o relógio usado por O na origem, como foi discutido na nossa primeira experiência. Tendo levado em conta a sincronização, colocamos o fator multiplicativo γ na quarta equação para explicar a discrepância entre intervalos de tempo medidos por O' e por O, como foi discutido em nossa segunda experiência. Como foi também discutido aí, deve aparecer o mesmo fator γ na primeira das equações de (A-9) para explicar a discrepância nas distâncias medidas pelos dois observadores. Como y e z são as distâncias medidas perpendicularmente à direção de movimento relativo, supomos que seus valores não serão mudados pela transformação.

Vamos agora verificar se as formas supostas em (A-9) podem realmente transformar (A-7) em (A-8) e, caso isto aconteça, quais são necessariamente as expressões para γ e δ. Usando (A-9) para reescrever cada variável em (A-7) em termos das variáveis sem linha, temos

$$\gamma^2(x^2 - 2uxt + v^2t^2) + y^2 + z^2 = c^2\gamma^2(t^2 + 2\delta t + \delta^2)$$

Como devemos desta expressão obter (A-8), que não contém um termo com a combinação de variáveis xt, o segundo termo no parênteses do lado esquerdo deve ser cancelado por algo no lado direito. E para que isto ocorra para todos os valores da variável independente t, ela deve se dever apenas ao segundo termo do parênteses à direita. Assim, devemos ter

$$-\gamma^2 2uxt = c^2\gamma^2 2\delta t$$

ou

$$\delta = -ux/c^2 \tag{A-10}$$

Observe que δ tem as dimensões de tempo, e que $\delta \to 0$ se $v/c \to 0$, como previsto anteriormente. Uma reconsideração de nossa primeira experiência fará evidente o porquê da correção de sincronização δ ser diretamente proporcional tanto a v quanto a x. Juntando os fatores de x^2 e t^2 nos termos restantes da equação, após substituirmos δ^2 obtemos

$$x^2\gamma^2(1 - v^2/c^2) + y^2 + z^2 = c^2t^2\gamma^2(1 - v^2/c^2)$$

Comparando esta expressão com a forma exigida (A-8), veremos que podemos obtê-la caso

$$\gamma^2(1 - v^2/c^2) = 1$$

ou

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \tag{A-11}$$

Observe que γ é adimensional, e que $\gamma \to 1$ se $v/c \to 0$, também como foi previsto anteriormente. Considerando os resultados de nossa segunda experiência, não é surpreendente que γ envolva a expressão $\sqrt{1 - v^2/c^2}$. Finalmente, usamos (A-10) e (A-11) para substituir γ e δ em (A-9), e completarmos com sucesso nossa dedução da *transformação de Lorentz*

$$\begin{aligned} x' &= \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}(x - vt) \\ y' &= y \\ z' &= z \\ t' &= \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}(t - ux/c^2) \end{aligned} \tag{A-12}$$

A transformação de variáveis de espaço-tempo da relatividade é chamada transformação de Lorentz pela razão histórica de que equações com a mesma forma matemática (porém com um significado físico bastante diferente, pois v representava a velocidade em relação ao referencial do éter em vez de uma velocidade de qualquer referencial inercial em relação a outro referencial inercial) foram propostas por Lorentz, relacionadas com a teoria clássica de elétrons, alguns anos antes do trabalho de Einstein.

A transformação de Lorentz se reduz, como é esperado, à transformação de Galileu, quando a velocidade relativa entre os dois referenciais, v, é pequena comparada à velocidade da luz, c. Mas são encontradas diferenças significativas entre as previsões da transformação de Galileu e as da rigorosamente exata transformação de Lorentz quando v é comparável a c. Elas não foram observadas na física clássica porque as experiências apropriadas não foram feitas. Muitos resultados experimentais da física quântica, alguns dos quais são discutidos nesse livro, mostram que a transformação de Lorentz é, de fato, a que descreve precisamente a natureza. Observe que para v maior do que c as equações da transformação de Lorentz não têm sentido, pois tempos e coordenadas reais são transformados em imaginários. Assim, c aparece representando o papel de uma velocidade limite para todos os fenômenos físicos. Vamos obter uma compreensão melhor disto à medida que avançamos na teoria da relatividade.

A TRANSFORMAÇÃO DE VELOCIDADE RELATIVÍSTICA

Considere a partícula mostrada na figura A-5, se movendo com velocidade u em um sis-

tema de referência O. Desejamos calcular a velocidade $\mathbf{u}'$ da partícula medida no referencial O', que está se movendo com velocidade $\mathbf{v}$ em relação a O.

Medida no referencial O, o vetor velocidade da partícula tem componentes

$$u_x = \frac{dx}{dt} \qquad u_y = \frac{dy}{dt} \qquad u_z = \frac{dz}{dt}$$

O vetor velocidade, medido no referencial O' tem componentes

$$u'_x = \frac{dx'}{dt'} \qquad u'_y = \frac{dy'}{dt'} \qquad u'_z = \frac{dz'}{dt'}$$

para estabelecer as relações exigidas, tomamos as diferenciais da transformação de Lorentz, (A-12), lembrando que v é uma constante. Isto dá

$$dx' = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}(dx - v\,dt)$$

$$dy' = dy$$

$$dz' = dz$$

$$dt' = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}(dt - v\,dx/c^2).$$

Portanto obtemos

$$u'_x = \frac{dx'}{dt'} = \frac{\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}(dx - v\,dt)}{\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}\left(dt - \frac{v\,dx}{c^2}\right)} = \frac{\frac{dx}{dt} - v}{1 - \frac{v}{c^2}\frac{dx}{dt}} = \frac{u_x - v}{1 - \frac{vu_x}{c^2}}$$

$$u'_y = \frac{dy'}{dt'} = \frac{dy}{\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}\left(dt - \frac{v\,dx}{c^2}\right)} = \frac{\frac{dy}{dt}}{\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\frac{dx}{dt}\right)} = \frac{\sqrt{1 - v^2/c^2}\,u_y}{1 - \frac{vu_x}{c^2}} \qquad \text{(A-13)}$$

$$u'_z = \frac{dz'}{dt'} = \frac{dz}{\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}\left(dt - \frac{v\,dx}{c^2}\right)} = \frac{\frac{dz}{dt}}{\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\frac{dx}{dt}\right)} = \frac{\sqrt{1 - v^2/c^2}\,u_z}{1 - \frac{vu_x}{c^2}}$$

Estas equações constituem a transformação de velocidades relativística.

Observe que quando v/c tende a zero, (A-13) tende às equações que seriam obtidas da transformação de Galileu. Uma outra propriedade interessante é que é impossível escolher $\mathbf{u}$ e $\mathbf{v}$ de forma tal que u', o módulo da velocidade medida no novo referencial, seja maior do que c.

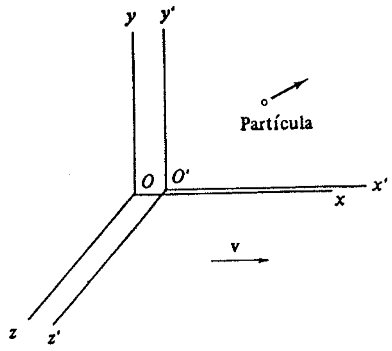


FIGURA A-5. Uma partícula em movimento observada a partir de dois sistemas de referência O e O', com o último se movendo com velocidade $\mathbf{v}$ em relação ao primeiro.

Consideremos o exemplo ilustrado na figura A-6. Quando medidas em O, a partícula 1 tem velocidade $0{,}8c$ no sentido positivo de x e à partícula 2 tem velocidade $0{,}9c$ no sentido negativo de x. Calculamos a velocidade da partícula 1 medida em um referencial O' se movendo com a partícula 2 usando a primeira equação de (A-13), com $u_x = u_1 = 0{,}8c$ e $v = -0{,}9c$. Obtemos

$$u'_1 = \frac{0{,}8c - (-0{,}9c)}{1 - \frac{(-0{,}9c)(0{,}8c)}{c^2}} = \frac{1{,}70c}{1{,}72} = 0{,}99c$$

As equações de transformação de velocidade demonstram sob outro aspecto o fato de c atuar como uma velocidade limite para todos os fenômenos físicos.

MASSA RELATIVÍSTICA

Foi enfatizado que a modificação feita por Einstein nas equações de transformação exigiria alguma modificação compensadora nas equações da mecânica, de forma que estas equações continuassem a satisfazer à exigência de não trocarem de forma em uma transformação de um referencial inercial a outro se movendo em relação ao primeiro. Vamos agora começar a desenvolver a nova mecânica, que é chamada *mecânica relativística*.

É claro que é desejável levar à mecânica relativística tudo da mecânica clássica que as

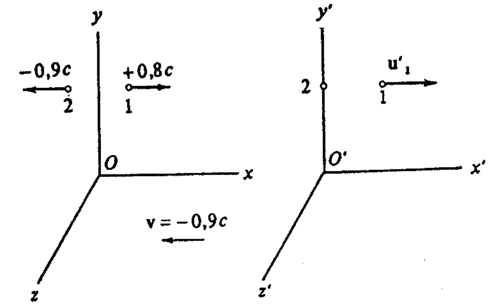


FIGURA A-6. Ilustração de um exemplo de adição relativística de velocidades.

circunstâncias permitirem. Veremos que é possível preservar a equação de Newton para o movimento, em uma forma equivalente à dada originalmente por Newton

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} \tag{A-14}$$

onde $\mathbf{p}$ é o momento de uma partícula sobre a qual atua uma força $\mathbf{F}$. Também é possível preservar a lei clássica, intimamente relacionada a ela, da conservação do momento para partículas em um sistema isolado

$$\left[\sum_{\text{todas as partículas}} \mathbf{p}\right]_{\text{inicial}} = \left[\sum_{\text{todas as partículas}} \mathbf{p}\right]_{\text{final}} \tag{A-15}$$

Será até possível preservar a definição clássica de momento de uma partícula

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} \tag{A-16}$$

onde m é sua massa e $\mathbf{v}$ sua velocidade. Mas para fazer tudo isto é necessário permitir que a massa de uma partícula seja uma função do módulo de sua velocidade, isto é,

$$m = m(v) \tag{A-17}$$

A forma desta função deve ainda ser determinada. No entanto, sabemos *a priori* que devemos ter $m(v) = m_0$ se $v/c \ll 1$, onde a constante m_0 é a massa da partícula medida classicamente. A razão disto é que quando uma velocidade característica se torna muito menor do que a velocidade da luz, a transformação de Lorentz correspondente se aproxima de uma transformação de Galileu, e não é necessária nenhuma modificação na mecânica.

De forma a calcular a função $m(v)$, consideremos a seguinte experiência imaginária. Quando medidos no referencial x, y, z, t indicado na figura A-7, os observadores O_1 e O_2 estão se movendo em direções paralelas ao eixo x com velocidades iguais em módulo e com sentidos opostos. Estes observadores têm partículas idênticas, por exemplo, bolas de bilhar B_1 e B_2, cada uma delas com massa m_0 medidas quando elas estão em repouso. Ao passar, cada uma atira sua bola de forma tal que ela atinja a outra bola com uma velocidade que, de seu próprio ponto de vista, seja perpendicular ao eixo x e tenha módulo u.

Quando observados no referencial x, y, z, t, B_1 e B_2 se aproximarão ao longo de trajetórias paralelas que fazem ângulos $\theta_{1i} = \theta_{2i}$ com o eixo x, e retornam sobre trajetórias fazendo ângulos θ_{1f} e θ_{2f} em relação a este eixo. Supondo que o momento se conserva e que a colisão é elástica, é fácil mostrar que $\theta_{1f} = \theta_{2f}$, e que os módulos das velocidades das bolas são os mesmos tanto antes quanto depois da colisão. O valor real de θ_{1f} e de θ_{2f} depende do parâmetro de impacto d, que supomos ser tal que $\theta_{1f} = \theta_{1i}$, conforme é mostrado na figura.

Consideremos agora o processo como ele é visto do ponto de vista de O_1, como está ilustrado na figura A-8. O_1 atira B_1 ao longo de uma linha paralela a seu eixo y com velocidade de módulo u, que suporemos muito pequena em comparação com c. Ela retorna ao longo da mesma linha com velocidade de mesmo módulo e com sentido oposto. Ele vê B_2 manter uma componente x da velocidade constante e igual a v, a velocidade de O_2 em relação ao O_1, que vamos supor ser comparável a c. De O_1 observa-se que a componente da velocidade de B_2 ao longo do eixo y muda de sinal durante a colisão, mantendo porém um módulo constante. Para calcularmos este módulo, notamos que a componente y da velocidade de B_2, quando medida

por O_2, é u. Então transformamos isto para o referencial O_1 com auxílio da segunda expressão de (A-13), e obtemos $u\sqrt{1 - v^2/c^2}$ para o valor da componente y da velocidade de B_2 quando medida por O_1.

Os momentos na direção y, tanto de B_1 quanto de B_2, medidos no referencial O_1, simplesmente mudam de sinal durante a colisão. Conseqüentemente, o momento total na direção y do sistema isolado de duas bolas que colidem muda de sinal. Se a lei de conservação do mo-

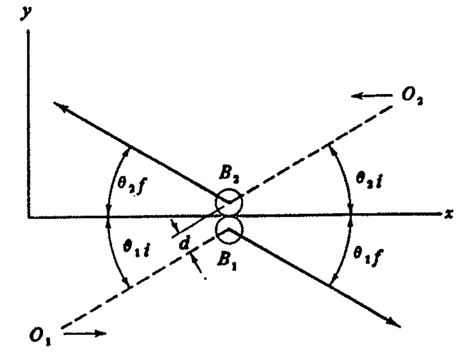


FIGURA A-7. Uma colisão simétrica entre duas bolas com massas de repouso idênticas.

mento (A-15) deve ser válida, o momento total na direção y antes da colisão deve ser igual ao momento na direção y depois. Isto pode ser verdade apenas se a componente y total do momento do sistema medido por O_1 for zero antes da colisão. Calculando as componentes y do momento como sendo as massas vezes as componentes y da velocidade, conforme a definição de (A-16), e igualando sua soma a zero, obtemos uma equação que é obviamente inconsistente, se insistirmos que as duas massas têm o valor m_0, a mesma que elas têm quando as massas são medidas em referenciais nos quais estão em repouso. A razão disto é que segundo O_1 o módulo da componente da velocidade de B_1 na direção y é u, enquanto que o módulo da componente da velocidade de B_2 na direção y é $u\sqrt{1 - v^2/c^2}$.

No entanto, se fizermos com que a massa de uma partícula seja uma função do módulo de seu vetor velocidade total, podemos satisfazer à lei de conservação do momento. Como u é muito pequeno comparado a v, o módulo do vetor velocidade de B_2 medido por O_1 é basicamente v, como pode ser visto na figura A-8. O módulo do vetor velocidade de B_1 visto por O_1 é exatamente u. Portanto, em O_1 escreveríamos a lei da conservação do momento para as componentes y como

$$m(u)u - m(v)u\sqrt{1 - v^2/c^2} = 0$$

ou

$$m(u) = m(v)\sqrt{1 - v^2/c^2}$$

Como u é muito pequeno em comparação a c, podemos fazer $m(u) = m_0$ e obter

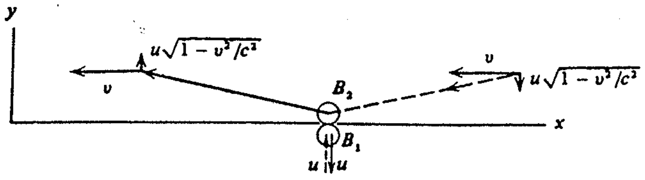


FIGURA A-8. Uma colisão simétrica, observada por O_1. Como supomos que u seja muito menor do que v, os ângulos entre as trajetórias de B_2 e o eixo x são na realidade muito menores do que é mostrado.

$$m(v) = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}\, m_0 \qquad \text{(A-18)}$$

Uma teoria de mecânica relativística consistente com a conservação do momento exige que a massa $m(v)$ de uma partícula medida quando ela está se movendo com velocidade de módulo v seja maior do que sua massa m_0 medida quando ela está em repouso por um fator $1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$. A massa $m(v)$ é chamada a *massa relativística* da partícula, e m_0 é chamada *massa de repouso*. Uma reconsideração de nossos argumentos mostrará que os dois observadores na experiência medem diferentes valores para a massa da partícula devido à diferença nas suas medidas da componente da velocidade perpendicular à direção de seu movimento relativo, e que isto surge devido à diferença em suas medidas de intervalos de tempo.

Para a velocidade bastante grande $v = 0{,}1c$, a massa relativística é apenas a metade de 1% maior do que a massa de repouso. Mas à medida que v cresce a massa relativística cresce rapidamente, já que $m(v) \to \infty$ quando $v \to c$ se m_0 tiver qualquer valor finito. É evidente que a velocidade de uma partícula não pode ser maior do que c.

ENERGIA RELATIVÍSTICA

Consideremos uma partícula cuja massa de repouso é m_0, inicialmente parada em $x = 0$. É aplicada então uma força de módulo F no sentido positivo do eixo x, e a partícula se move sob influência desta força. É interessante calcular o trabalho total realizado pela força quando a partícula se move até $x = x_f$. Chamaremos este trabalho de K. Usando a definição usual de trabalho,

$$K = \int_0^{x_f} F\,dx = \int_0^{t_f} F\frac{dx}{dt}dt = \int_0^{t_f} Fv\,dt$$

onde t_f é o tempo no qual a partícula atinge x_f. Para calcularmos esta integral, devemos conhecer a forma relativística da equação de Newton para o movimento. Com uma expressão aceitável relativisticamente para o momento $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, onde m é a massa relativística, podemos confiantemente introduzir na relatividade a equação de Newton na forma de (A-14)

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{d(m\mathbf{v})}{dt}$$

Isto é basicamente apenas uma definição da força $\mathbf{F}$. Usando-a para substituir F na integral, temos

$$K = \int_0^{t_f} v\frac{dp}{dt}dt = \int_0^{p_f} v\,dp$$

Integrando por partes, obtemos

$$K = [vp]_0^{v_f} - \int_0^{v_f} p\,dv$$

Substituindo o m de $p = mv$ por (A-18), e expressando $v\,dv$ como $d(v^2)/2$, temos

$$K = \left[\frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}\right]_0^{v_f} - \frac{m_0}{2}\int_0^{v_f} \frac{d(v^2)}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

Esta integral é conhecida, e dá

$$K = m_0c^2\left[\frac{v^2/c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} + \sqrt{1 - v^2/c^2}\right]_0^{v_f}$$

o que se reduz a

$$K = m_0c^2\left[\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}\right]_0^{v_f}$$

Substituindo os limites, e então omitindo o índice f para simplificar a notação, temos

$$K = \frac{m_0c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - m_0c^2 \qquad \text{(A-19)}$$

Mas a lei clássica da conservação da energia implica que o trabalho total realizado pela força que atua sobre a partícula deve ser igual à sua energia cinética. Assim, gostaríamos de chamar K de energia cinética da partícula. Para verificar o limite clássico, tomemos $v/c \ll 1$, e façamos a expansão do recíproco da raiz quadrada; obtemos

$$K = m_0c^2\left[\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2} - 1\right] \simeq m_0c^2\left[1 + \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2} - 1\right]$$

ou

$$K \simeq \frac{m_0c^2}{2}\frac{v^2}{c^2} = \frac{m_0v^2}{2}$$

Isto está de acordo com a expressão clássica para a energia cinética, e confirma nossa identificação de K em (A-19) como sendo a *energia cinética relativística.*

Continuando a interpretação de (A-19), observamos que K é uma função de v que pode ser escrita como a diferença entre um termo que depende de v e um termo constante, como se segue

$$K(v) = E(v) - E(0)$$

onde $E(v) = m_0c^2/\sqrt{1 - v^2/c^2} = mc^2$, com m sendo a massa relativística; e onde $E(0)$ é o valor de $E(v)$ para $v = 0$, isto é, $E(0) = m_0c^2$. Como K é uma energia, $E(v)$ e $E(0)$ também devem ser energias – sendo $E(v)$ alguma energia associada à partícula quando sua velocidade é v, e $E(0)$ sendo alguma energia associada à partícula quando sua velocidade é zero. Para identificar estas energias, reescrevemos a equação como

$$E(v) = K(v) + E(0)$$

A conclusão é inevitável. Devemos interpretar $E(v)$ como a energia total da partícula se movendo com velocidade v, já que é a soma da energia cinética $K(v)$ da partícula e uma energia intrínseca $E(0)$ associada à partícula quando ela está em repouso. A energia $E(v)$ é chamada *energia relativística total*, e $E(0)$ é chamada a *energia de repouso*.

Estabelecemos então as relações bem conhecidas de Einstein, entre massa e energia: *A energia de repouso $E(0)$ de uma partícula é c^2 multiplicado por sua massa de repouso m_0*

$$E(0) = m_0c^2 \tag{A-20}$$

e *a energia relativística total E de uma partícula é c^2 multiplicado por sua massa relativística m*

$$E = mc^2 \tag{A-21}$$

A equação (A-19) nos dá a relação entre a energia relativística total E, a energia cinética relativística K e a energia de repouso m_0c^2

$$E = K + m_0c^2 \tag{A-22}$$

Normalmente é conveniente ter uma expressão para a energia relativística total que envolva explicitamente o momento p. Esta expressão pode ser obtida se desenvolvemos a expressão

$$m^2c^4 - m_0^2c^4 = m_0^2c^4\left(\frac{1}{1 - v^2/c^2} - 1\right) = m_0^2c^4\,\frac{v^2/c^2}{1 - v^2/c^2}$$

$$= \frac{m_0^2c^2v^2}{1 - v^2/c^2} = c^2m^2v^2 = c^2p^2$$

Assim

$$m^2c^4 = c^2p^2 + m_0^2c^4$$

ou

$$E^2 = c^2p^2 + m_0^2c^4 \tag{A-23}$$

Embora as escolhas feitas na teoria da mecânica relativística pareçam razoáveis, sua justificativa definitiva é obtida pela comparação das previsões da teoria com as experiências apropriadas. Muitas comparações bastante bem sucedidas serão dadas neste livro, mas é apropriado notar aqui que a existência de uma energia de repouso m_0c^2 não está em conflito com a física clássica. Como as experiências nesse campo envolvem sempre sistemas nos quais a energia de

repouso é basicamente constante, as energias de repouso apropriadas podem ser somadas aos dois lados de todas as equações de balanço de energia clássicas, sem destruir sua validade.

A teoria é, no entanto, de interesse maior do que o interesse acadêmico, porque há importantes processos na natureza em que a massa de repouso total de um sistema isolado muda de forma significativa. Para estes processos, as experiências na física quântica mostram que a variação na energia de repouso é compensada exatamente por uma variação em energia cinética, de forma tal que a energia relativística total do sistema se conserve. Isto é, evidentemente, o que acontece em um reator nuclear. Conseqüentemente, na relatividade devemos substituir as leis clássicas separadas de conservação de massa e conservação de energia por uma única lei compreensível da conservação da *energia relativística total*:

Quando medida em um dado sistema de referência, a energia relativística total de um sistema isolado se mantém constante.

Concluímos nosso desenvolvimento conciso da relatividade afirmando que cálculos explícitos demonstram que nem a equação de Newton, quando expressa como em (A-14), nem as equações de Maxwell mudam de forma sob uma transformação de Lorentz de um sistema de referência a outro se movendo em relação ao primeiro. No entanto, estes cálculos mostram que a força, no caso da equação mecânica, e os campos elétrico e magnético, no caso das equações eletromagnéticas, mudam quando sofrem uma transformação de Lorentz de um referencial para o outro. Embora não possamos prosseguir nestes assuntos aqui, recomendamos ao estudante que o estude em algum outro lugar, para que obtenha uma visão física bastante importante – particularmente em relação à ligação entre campos elétricos e magnéticos. Veja o Apêndice L.

B

Apêndice
A Radiação Emitida por uma Carga Acelerada

Aqui daremos uma visão bastante qualitativa da teoria clássica da emissão de radiação eletromagnética por uma carga acelerada, restringindo-nos ao caso de uma carga estacionária no vácuo que é subitamente acelerada até uma velocidade não relativística $v \ll c$.

Sabemos que uma carga estacionária possui associada a ela um campo elétrico estático E cuja energia por unidade de volume é dada por

$$\rho = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 \tag{B-1}$$

Esta energia está armazenada no campo e não se irradia. Se a carga se move com velocidade uniforme, há um campo magnético B associado a ela, bem como um campo elétrico. A energia total armazenada no campo não estático de uma carga se movendo uniformemente é maior do que a armazenada no campo estático de uma carga estacionária, sendo a energia adicional fornecida devido ao trabalho feito pelas forças que inicialmente produziram o movimento da carga. A densidade de energia neste caso é dada por

$$\rho = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2 \tag{B-2}$$

e a energia armazenada no campo se propaga junto com a carga. Podemos ver que a energia, mesmo neste caso, não é irradiada, se fazemos uma transformação para um sistema de referência no qual a carga é estacionária, e aplicamos a exigência de que o comportamento da carga, inclusive o fato de ela irradiar ou não, não pode depender do sistema de referência do qual ela é vista. Portanto, para uma carga com velocidade constante, os campos elétrico e magnético têm a capacidade de se ajustar de forma tal que não há energia irradiada, embora estes campos não sejam estáticos.

Entretanto, para uma carga acelerada, os campos elétrico e magnético não podem se ajustar de forma tal que a energia armazenada não é irradiada. Podemos entender isto quali-

tativamente se consideramos o comportamento do campo elétrico. Na figura B-1 descrevemos este campo, desenhando algumas das linhas de força que circundam uma carga que estava em repouso no instante inicial t, sofreu uma aceleração a para a direita durante o intervalo de t a t', e então continuou a se mover com uma velocidade constante final. A figura mostra as linhas de força em algum instante posterior t'', vistas do sistema de referência que se move com esta velocidade v. A pequenas distâncias, as linhas de força são dirigidas radialmente a partir da posição atual da carga. A grandes distâncias, elas se originam onde a partícula estaria caso não tivesse sido acelerada. A razão disto é que informações a respeito da posição da carga não podem ser transmitidas para locais distantes com velocidade infinita, mas apenas com a velocidade c. Em conseqüência disto, há "dobras" nas linhas de força, encontradas entre uma esfera centrada na posição antes da aceleração e de raio $c(t'' - t)$, que é a distância mínima na qual o campo pode "saber" que a aceleração começou, e uma esfera centrada sobre a posição real e de raio $c(t'' - t')$, que é a distância mínima com a qual o campo pode saber que a aceleração acabou. À medida que t'' aumenta, a região que contém as "dobras" se expande para fora com velocidade c. Isto é, cada "dobra" de ajuste se propaga ao longo de sua linha de força aproximadamente da mesma forma que um pulso produzido no extremo de uma corda esticada se propaga sobre a corda. O campo elétrico na região em que há "dobras" tem componentes tanto longitudinal quanto transversal à direção de expansão. No entanto, se construímos diagramas para vários valores de t'', é fácil ver que a componente longitudinal some bastante rapidamente e pode logo ser ignorada, enquanto que a componente transversal se amortece lentamente. De fato, a teoria eletromagnética mostra, por meio de cálculos baseados sobre a mesma idéia de nossa discussão qualitativa, que a grandes distâncias da região de aceleração (t'' grande) o campo elétrico obedece à equação

$$E_\perp = \frac{qa}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \operatorname{sen} \theta \qquad \text{(B-3)}$$

Nesta equação, que é válida somente se $v/c \ll 1$, $r = c(t'' - t)$ é o módulo do vetor **r** que vai da região na qual ocorre a aceleração **a** até o ponto no qual o campo transversal é calculado, e θ é o ângulo entre **r** e **a**. A dependência de $E_\perp$ em θ e r pode ser vista da figura B-1, e diagramas comparáveis para valores maiores de t'', e deveria ser claro da nossa discussão que $E_\perp$ deva ser proporcional a q e a a. De forma análoga, há um campo magnético transversal se movendo junto com $E_\perp$, e a grandes distâncias da região de aceleração seu módulo, se $v/c \ll 1$, é dado por

$$B_\perp = \frac{\mu_0 qa}{4\pi cr} \operatorname{sen} \theta \qquad \text{(B-4)}$$

Estes dois campos transversais que se propagam com velocidade c formam a radiação eletromagnética emitida pela carga acelerada. O campo irradiado é polarizado, com **E** no plano de **a** e **r** e com **B** fazendo ângulos retos com este plano. A densidade de energia da radiação é

$$\rho = \frac{1}{2}\epsilon_0 E_\perp^2 + \frac{1}{2}\frac{B_\perp^2}{\mu_0}$$

ou, com $c = 1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$ de forma que $B_\perp = E_\perp/c$

$$\rho = \frac{1}{2}\epsilon_0 E_\perp^2 + \frac{1}{2}\epsilon_0 E_\perp^2 = \epsilon_0 E_\perp^2 \qquad \text{(B-5)}$$

O "vetor de Poynting", que dá o fluxo de energia por unidade de área (isto é, a intensidade da radiação) está dirigido ao longo de **r** e tem módulo

$$S = \rho c = \epsilon_0 c E_\perp^2$$

Assim, de (B-3)

$$S = \frac{q^2 a^2}{16\pi^2 \epsilon_0 c^3 r^2} \operatorname{sen}^2 \theta \qquad \text{(B-6)}$$

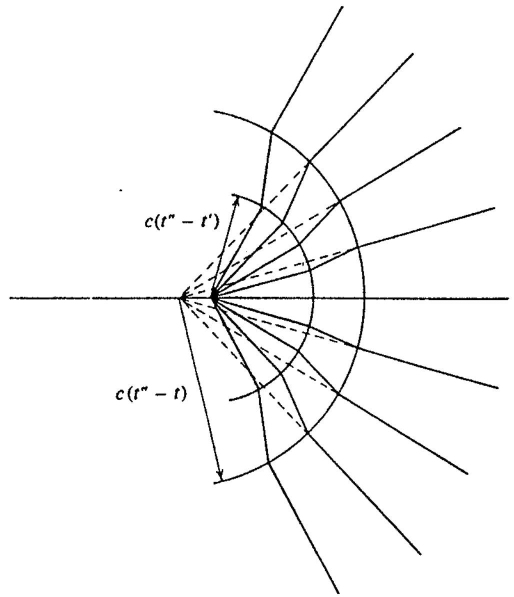


FIGURA B-1. As linhas de força que circundam uma carga acelerada. Apenas algumas das linhas são mostradas.

que também pode ser obtido a partir da relação que define o vetor de Poynting

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0}\mathbf{E} \times \mathbf{B}$$

Observe que não há energia emitida na direção de aceleração, nem para frente nem para trás ($\theta = 0°$ ou $180°$) e que a energia emitida é máxima em uma direção que faz um ângulo reto com esta direção ($\theta = 90°$ ou $270°$). A energia irradiada se distribui simetricamente em torno da linha do movimento acelerado e em relação às direções para frente e para trás. Vemos também de (B-6) que a intensidade de radiação obedece à lei familiar do inverso do quadrado, $S \propto 1/r^2$. Para obtermos a taxa na qual a energia total é irradiada em todas as direções por unidade de tempo, isto é, a potência, integramos S sobre a área de uma esfera de raio arbitrário r. Isto é,

$$R = \int S(\theta)\, dA = \int_0^{\pi} S(\theta) 2\pi r^2 \text{ sen } \theta\, d\theta$$

onde $dA = 2\pi r^2$ sen $\theta\, d\theta$ é o elemento de área diferencial, na forma de um anel, sobre a esfera em uma região entre θ e $\theta + d\theta$. Calculando a integral, obtemos

$$R = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3} \frac{q^2 a^2}{c^3} \qquad \text{(B-7)}$$

que é a taxa de radiação de energia pela carga acelerada. Verifica-se que a taxa de radiação é proporcional ao quadrado da aceleração.

Devemos observar que se tem que fornecer energia para que seja mantida uma aceleração linear constante da carga, e uma parte dela apenas para compensar a energia irradiada. No entanto, a perda por radiação é normalmente desprezível a velocidades não relativísticas. No caso de desaceleração, a energia irradiada é fornecida pela energia armazenada no campo eletromagnético da carga cuja velocidade está decrescendo. Esta é a radiação de *bremsstrahlung*, discutida no Capítulo 2.

Uma aplicação freqüente de (B-7) é feita a um dipolo elétrico vibrando. Seja uma carga q vibrando em torno da origem do eixo x com movimento harmônico simples. Então o deslocamento da carga como uma função do tempo é $x = A$ sen ωt, onde A é a amplitude da vibração e $\omega = 2\pi\nu$ é sua freqüência angular. A aceleração da carga é dada por $a = d^2x/dt^2 = -\omega^2 A$ sen $\omega t = -\omega^2 x$. Se substituímos este valor de a em (B-7), temos

$$R = \frac{2q^2\omega^4 x^2}{4\pi\epsilon_0 3c^3} \qquad \text{(B-8)}$$

Devido a que x varia com o tempo, a potência irradiada também varia com o tempo com a mesma freqüência de vibração do dipolo. O valor médio de $x^2 = A^2$ sen^2 ωt sobre um período de vibração, entretanto, é simplesmente $A^2/2$, de forma que a taxa *média* de radiação é dada por

$$\bar{R} = \frac{q^2\omega^4 A^2}{4\pi\epsilon_0 3c^3}$$

ou, com $\omega = 2\pi\nu$

$$\bar{R} = \frac{16\pi^4\nu^4 q^2 A^2}{4\pi\epsilon_0 3c^3} \qquad \text{(B-9)}$$

Mas qx é o momento de dipolo elétrico do dipolo vibrando quando a carga está em x. Assim qA é a amplitude do momento de dipolo elétrico. Fazendo $qA = p$, temos a expressão útil

$$\bar{R} = \frac{4\pi^3\nu^4 p^2}{3\epsilon_0 c^3} \qquad \text{(B-10)}$$

C

Apêndice A Distribuição de Boltzmann

Apresentamos aqui um argumento numérico simples que leva a uma aproximação da distribuição de Boltzmann, e então um argumento geral ainda mais simples que verifica a forma exata da distribuição. Consideremos um sistema que contém um grande número de entes físicos do mesmo tipo que estão em equilíbrio térmico a uma temperatura T. Para estar em equilíbrio, eles devem ser capazes de trocar energia entre si. Nas trocas, as energias dos entes vão flutuar, e em qualquer instante de tempo alguns vão ter energia maior do que a energia média, e outros menor. No entanto, a teoria clássica da mecânica estatística requer que essas energias $\mathcal{E}$ sejam distribuídas segundo uma distribuição de probabilidade definida, cuja forma é especificada por T. Uma razão disso é que o valor médio $\bar{\mathcal{E}}$ da energia de cada ente é determinado pela distribuição de probabilidades, e $\bar{\mathcal{E}}$ deve ter um valor definido para um T particular.

Para ilustrar essas idéias, consideremos um sistema que consiste de entes, do mesmo tipo, que podem conter energia. Um exemplo seria um conjunto de molas idênticas, onde cada uma delas contém energia se seu comprimento está variando. Suponhamos que o sistema esteja isolado do meio que o circunda, de forma tal que a quantidade total de energia seja constante, e suponhamos também que os entes podem trocar energia entre si através de algum mecanismo, de forma tal que os constituintes do sistema possam ficar em equilíbrio térmico entre si. Apenas com o objetivo de simplificar os cálculos subseqüentes, vamos, por agora, supor também que a energia de cada ente está restrita a um dos valores $\mathcal{E} = 0, \Delta\mathcal{E}, 2\Delta\mathcal{E}, 3\Delta\mathcal{E}, 4\Delta\mathcal{E}, \ldots$ Posteriormente, faremos com que o intervalo $\Delta\mathcal{E}$ tenda a zero de forma que todos os valores da energia sejam permitidos. Para simplificar ainda mais, vamos inicialmente supor que haja apenas quatro (um número pequeno escolhido arbitrariamente) entes no sistema e que a energia total do sistema tenha o valor $3\Delta\mathcal{E}$ (que também arbitrariamente é escolhido como sendo um dos pequenos múltiplos inteiros de $\Delta\mathcal{E}$ que a energia, pela hipótese acima, deve ter). Posteriormente vamos generalizar isto a sistemas que tenham um grande número de entes e qualquer energia total.

Devido a que os quatro entes podem trocar energia entre si, podem ocorrer todas as possíveis divisões da energia total $3\Delta\mathcal{E}$ entre os quatro entes. Na figura C-1, mostramos todas as possíveis divisões, indicadas pela letra i. Para $i = 1$, três entes têm energia $\mathcal{E} = 0$ e o quarto tem $\mathcal{E} = 3\Delta\mathcal{E}$, nos dando a energia total exigida $3\Delta\mathcal{E}$. Na realidade, há quatro formas diferentes de obter tal divisão, porque qualquer um dos quatro entes pode ser o que está no estado

de energia $\mathcal{E} = 3\Delta\mathcal{E}$. Indicamos esse fato no algarismo da coluna "número de divisões duplicadas distintas". Um segundo tipo possível de divisão, indicado por $i = 2$, é tal que dois entes têm $\mathcal{E} = 0$, o terceiro tem $\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}$, e o quarto tem $\mathcal{E} = 2\Delta\mathcal{E}$. Há doze divisões duplicadas neste caso, como verificaremos no próximo parágrafo. A terceira divisão possível, $i = 3$, também tem quatro formas duplicadas de fazer com que um ente tenha $\mathcal{E} = 0$ e os outros três tenham $\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}$, dando a energia total exigida $3\Delta\mathcal{E}$.

No cálculo do número de divisões duplicadas contamos como distintos qualquer rearranjo dos entes entre diferentes estados de energia. No entanto, qualquer rearranjo de entes no mesmo estado de energia não é contado, porque entes do mesmo tipo com a mesma energia não podem ser distinguidos experimentalmente uns dos outros. Isto é, *os entes idênticos são tratados como se fossem distinguíveis*, exceto para rearranjos dentro do mesmo estado de energia. O número total de rearranjos (permutações) dos quatro entes é $4! \equiv 4 \times 3 \times 2 \times 1$. (O número de formas diferentes de ordenação de quatro objetos é $4!$, já que há quatro possibilidades de qual o objeto escolhido primeiro, três possibilidades de qual dos três restantes é tomado a

Indicador de divisões	$\mathcal{E} = 0$	$\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}$	$\mathcal{E} = 2\Delta\mathcal{E}$	$\mathcal{E} = 3\Delta\mathcal{E}$	$\mathcal{E} = 4\Delta\mathcal{E}$	Número de divisões duplicadas distintas	P_i
$i = 1$	√√√			√		4	4/20
$i = 2$	√√	√	√			12	12/20
$i = 3$	√	√√√				4	4/20
$n'(\mathcal{E})$	40/20	24/20	12/20	4/20	0/20		

FIGURA C-1. Ilustração de um cálculo simples que leva a uma aproximação da distribuição de Boltzmann.

seguir, duas escolhas de qual é o seguinte, e uma única escolha para o último objeto. O número total de escolhas é $4 \times 3 \times 2 \times 1 \equiv 4!$ Para n objetos o número de ordenações diferentes é $n! \equiv n(n-1)(n-2)\ldots 1$.) Mas rearranjos dentro do mesmo estado de energia não contam. Assim, por exemplo, no caso $i = 2$, o número de divisões duplicadas distintas é reduzido de $4!$ para $4!/2! = 12$, porque há $2!$ rearranjos no estado $\mathcal{E} = 0$ que não são contados como distintos. Nos casos $i = 1$ ou $i = 3$, o número de tais divisões é reduzido de $4!$ para $4!/3! = 4$, já que há $3!$ rearranjos no estado $\mathcal{E} = 0$ ou $\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}$, que não são contados como distintos.

Fazemos agora a última hipótese: *todas as divisões possíveis da energia do sistema ocorrem com a mesma probabilidade*. Então a probabilidade de que ocorra as divisões de um dado tipo é proporcional ao número de divisões duplicadas distintas deste tipo. A probabilidade relativa, P_i, é exatamente igual a este número dividido pelo número total de tais divisões. As probabilidades relativas estão listadas na coluna assinalada P_i na figura C-1.

Vamos agora calcular $n'(\mathcal{E})$, o número provável de entes no estado de energia $\mathcal{E}$. Consideremos o estado de energia $\mathcal{E} = 0$. Para divisões do tipo $i = 1$, há três entes nesse estado, e a probabilidade relativa P_i de que estas divisões ocorram é 4/20; para $i = 2$, há dois entes neste estado, e $P_i = 12/20$; para $i = 3$, há um ente, e $P_i = 4/20$. Portanto $n'(0)$, o número provável de entes no estado $\mathcal{E} = 0$, é $3 \times (4/20) + 2 \times (12/20) + 1 \times (4/20) = 40/20$. Os valores de $n'(\mathcal{E})$ calculados da mesma forma para os outros valores de $\mathcal{E}$ estão listados na parte inferior da figura C-1, marcada com $n'(\mathcal{E})$. (Observe que a soma destes números é quatro, de forma que encontramos um total correto de quatro entes em todos os estados.) Os valores de $n'(\mathcal{E})$ também são mostrados como pontos de um gráfico, na figura C-2. A curva sólida na figura C-2 é a função exponencial decrescente

$$n(\mathcal{E}) = Ae^{-\mathcal{E}/\mathcal{E}_0} \qquad \text{(C-1)}$$

onde A e $\mathcal{E}_0$ são constantes que foram determinadas para dar a melhor curva que se ajusta aos pontos que representam os resultados de nosso cálculo. A queda rápida em $n'(\mathcal{E})$ quando $\mathcal{E}$ cresce reflete o fato que se um dos entes toma uma grande parte da energia total do sistema, o restante deve necessariamente ter uma energia reduzida, e assim um número consideravelmente reduzido de formas de dividir essa energia entre seus constituintes. Isto é, há muito menos divisões da energia total do sistema quando uma parte relativamente grande da energia está concentrada em um ente.

Imaginemos agora que fazemos $\Delta\mathcal{E}$ cada vez menor, aumentando o número de estados possíveis ao mesmo tempo que mantemos a energia total com o mesmo valor anterior. O resultado desse processo é que a função calculada $n'(\mathcal{E})$ se torna definida para valores de $\mathcal{E}$ cada vez mais próximos. (Isto é, obtemos mais pontos em nossa distribuição.) No limite em que $\Delta\mathcal{E} \to 0$, a energia $\mathcal{E}$ de um ente se torna uma variável contínua, como a física clássica exige, e a distribuição $n'(\mathcal{E})$ se torna uma função contínua. Se, finalmente, fizermos com que o número de entes no sistema se torne grande, obtém-se que essa função é idêntica à exponencial

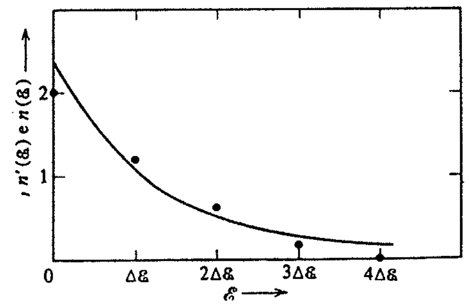


FIGURA C-2. Uma comparação dos resultados de um cálculo simples e da distribuição de Boltzmann.

decrescente $n(\mathcal{E})$ de (C-1). (Isto é, à medida que os pontos se aproximam mais e mais, eles não

mais se espalham em torno da exponencial decrescente, e sim caem diretamente sobre ela.) Para verificar isto, através de uma extensão direta de nosso cálculo para o caso de um número muito grande de estados de energia e de entes, teríamos um trabalho considerável para enumerar as divisões distintas que têm os valores exigidos da energia total e do número de entes, e então para calcular as muitas probabilidades relativas. Vamos verificar a validade da distribuição de probabilidades dada em (C-1) por um processo mais sutil, porém mais simples.

Consideremos um sistema de muitos entes idênticos em equilíbrio térmico entre si, mantido entre paredes que o isolam do exterior. O equilíbrio exige que os entes sejam capazes de trocar energia. Por exemplo, ao interagir com as paredes do sistema, os entes podem trocar energia com elas, e assim indiretamente trocar energia uns com os outros. Assim um ente interage com cada um dos outros no sentido de que se um ganha energia, isto ocorre às custas da quantidade de energia total do resto do sistema (todos os outros entes, além das paredes). Exceto por este vínculo de conservação da energia, os entes são independentes uns dos outros. *A presença de um ente em algum estado de energia particular não inibe nem proíbe de forma alguma a chance de que outro ente idêntico esteja neste estado.* Consideremos agora dois desses entes. Seja a probabilidade de encontrar um deles em um estado de energia com energia $\mathcal{E}_1$ dada por $P(\mathcal{E}_1)$. Então a probabilidade de encontrar o outro em um estado de energia $\mathcal{E}_2$ será dada pela mesma função distribuição de probabilidades, já que os entes têm propriedades idênticas, mas calculada para energia $\mathcal{E}_2$. A probabilidade será $P(\mathcal{E}_2)$. Devido ao comportamento independente dos entes, essas duas probabilidades são independentes uma da outra. Em conseqüência disso, a probabilidade de que a energia de um ente seja $\mathcal{E}_1$ *e* que a energia do outro seja $\mathcal{E}_2$ é dada por $P(\mathcal{E}_1)P(\mathcal{E}_2)$. A razão disto é que probabilidades independentes são multiplicativas. (Se a probabilidade de obter cara ao jogarmos uma moeda é 1/2, então a probabilidade de obter cara em cada uma de duas moedas é (1/2) x (1/2) = 1/4, já que os dois lances são independentes.)

Consideremos agora todas as divisões da energia do sistema nas quais a soma das energias dos dois entes tem o mesmo valor fixo $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$, como no caso particular discutido acima, mas nos quais a divisão desta energia toma diversas formas. Como a energia total do sistema isolado é constante, para todas essas divisões o resto do sistema também terá um valor fixo da energia. Assim para todos eles há o mesmo número possível de formas para que o resto do sistema distribua sua energia entre seus constituintes. Em conseqüência disso, a probabilidade dessas divisões nas quais há uma certa divisão da energia $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$ entre dois entes pode diferir da probabilidade de outras divisões, nas quais há uma divisão diferente desta energia, apenas se essas divisões diferentes ocorrerem com diferentes probabilidades. Se supusermos novamente que *todas as possíveis divisões da energia do sistema ocorrem com a mesma probabilidade*, concluímos que todas as divisões nas quais a mesma energia $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$ é dividida entre dois entes em formas diferentes ocorrem com a mesma probabilidade. Em outras palavras, a probabilidade de todas essas divisões é uma função apenas de $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$ e pode ser escrita como, por exemplo, $Q(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2)$. No entanto, concluímos anteriormente que a probabilidade para um caso particular também pode ser escrita como $P(\mathcal{E}_1)P(\mathcal{E}_2)$. Portanto, encontramos que

$$P(\mathcal{E}_1)P(\mathcal{E}_2) = Q(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2).$$

O fato essencial aqui é que a função distribuição de probabilidades $P(\mathcal{E})$ tem a propriedade de que o produto de duas dessas funções, calculadas em dois valores diferentes das variáveis, $\mathcal{E}_1$ e $\mathcal{E}_2$, é uma função da soma, $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$, dessas variáveis. Mas uma função exponencial, e apenas uma função exponencial, tem essa propriedade, já que o produto de duas exponenciais com expoentes diferentes é uma exponencial cujo expoente é a soma dos dois expoentes. Especificamente, se tomarmos a probabilidade $P(\mathcal{E})$ de encontrar um ente em um estado com ener-

gia $\mathcal{E}$ como sendo proporcional ao número provável $n(\mathcal{E})$ de entes nesse estado, como certamente deveria ser, e usarmos (C-1) para calcular $n(\mathcal{E})$, temos a função

$$P(\mathcal{E}) = Be^{-\mathcal{E}/\mathcal{E}_0} \tag{C-2}$$

onde B é proporcional a A, que demonstra a propriedade exigida, já que

$$P(\mathcal{E}_1)P(\mathcal{E}_2) = Be^{-\mathcal{E}_1/\mathcal{E}_0}Be^{-\mathcal{E}_2/\mathcal{E}_0} = B^2e^{-(\mathcal{E}_1+\mathcal{E}_2)/\mathcal{E}_0} = Q(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2)$$

Nosso argumento não prova na realidade que $n(\mathcal{E})$ é uma exponencial decrescente, em vez de crescente; mas uma exponencial crescente pode ser eliminada por princípios físicos, já que seu valor vai a infinito para valores grandes de $\mathcal{E}$. Assim verificamos a validade geral de (C-1).

Vamos agora calcular a constante $\mathcal{E}_0$ em (C-1)

$$n(\mathcal{E}) = Ae^{-\mathcal{E}/\mathcal{E}_0}$$

Se tratamos um sistema que contém dois tipos diferentes de entes em equilíbrio térmico, não é difícil provar que o valor de $\mathcal{E}_0$ não depende do tipo de ente que constitui o sistema. Portanto vamos usar em nosso argumento entes com as propriedades mais simples. Como $n(\mathcal{E})$ é o número provável de entes do sistema em um estado de energia $\mathcal{E}$, o número de entes cujas energias seriam encontradas no intervalo de $\mathcal{E}$ a $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ é igual a $n(\mathcal{E})$ vezes o número de estados neste intervalo. Isto ocorre se os entes são osciladores harmônicos simples, como as molas mencionadas anteriormente. Assim o número provável de osciladores harmônicos simples com uma energia entre $\mathcal{E}$ e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$, em um sistema em equilíbrio que contém muitos deles, é proporcional a $n(\mathcal{E})d\mathcal{E}$. Se atribuirmos o valor apropriado à constante multiplicativa A, essa probabilidade pode ser igualada a $n(\mathcal{E})d\mathcal{E}$. Então a energia média de um dos osciladores é

$$\overline{\mathcal{E}} = \frac{\int_0^\infty \mathcal{E}n(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}}{\int_0^\infty n(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}}$$

A integral no numerador tem um integrando que é a energia, com um peso que é o número de osciladores que tem essa energia; a integral no denominador é exatamente o número total de osciladores. Se substituirmos $n(\mathcal{E})$ de (C-1), temos

$$\overline{\mathcal{E}} = \frac{\int_0^\infty A\mathcal{E}e^{-\mathcal{E}/\mathcal{E}_0}\,d\mathcal{E}}{\int_0^\infty Ae^{-\mathcal{E}/\mathcal{E}_0}\,d\mathcal{E}}$$

(Observe que não precisamos saber o valor de A.) Procedendo de uma forma completamente análoga ao que foi feito no exemplo 1.4, exceto no fato de que temos integrais em vez de somas, obtemos

$$\overline{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0 \tag{C-3}$$

Mas segundo a lei clássica da equipartição da energia, como expressa em (1-16), para osciladores harmônicos simples em equilíbrio a uma temperatura T

$$\bar{\mathcal{E}} = kT \tag{C-4}$$

onde a *constante de Boltzmann* é $k = 1{,}38 \times 10^{-23}$ j/°K. Combinando (C-3) e (C-4), temos

$$\mathcal{E}_0 = kT \tag{C-5}$$

Este resultado é correto para entes de qualquer tipo, embora o tenhamos obtido para o caso particular de osciladores harmônicos simples. Assim podemos escrever (C-1) como

$$n(\mathcal{E}) = Ae^{-\mathcal{E}/kT} \tag{C-6}$$

Esta é a famosa *distribuição de Boltzmann*. Como o valor de A não é especificado, (C-6) na realidade se refere a uma proporcionalidade: o número provável de entes de um sistema em equilíbrio a uma temperatura T que estão em um estado de energia $\mathcal{E}$ é proporcional a $e^{-\mathcal{E}/kT}$. Expresso em termos diferentes: a probabilidade de que o estado de energia $\mathcal{E}$ seja ocupado por um ente é proporcional a $e^{-\mathcal{E}/kT}$.

O valor que escolhemos para a constante A é ditado pela conveniência. No Capítulo 1 aplicamos a distribuição de Boltzmann a um sistema de osciladores harmônicos simples. Como foi discutido aí, em um sistema deste tipo $n(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$ é proporcional ao número provável de osciladores com energia no intervalo de $\mathcal{E}$ a $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$, já que os estados de um oscilador harmônico simples são distribuídos uniformemente em energia. Evidentemente, $n(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$ também é proporcional à probabilidade $P(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$ de encontrar um oscilador particular com energia neste intervalo. Assim temos, como em (C-2),

$$P(\mathcal{E}) = Be^{-\mathcal{E}/\mathcal{E}_0}$$

desde que a constante B seja escolhida apropriadamente. Isto é feito se colocarmos

$$\int_0^\infty P(\mathcal{E})\,d\mathcal{E} = \int_0^\infty Be^{-\mathcal{E}/\mathcal{E}_0}\,d\mathcal{E} = B\int_0^\infty e^{-\mathcal{E}/\mathcal{E}_0}\,d\mathcal{E} = 1 \tag{C-7}$$

Isto é, definimos $P(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$ como sendo a probabilidade de encontrar um oscilador harmônico simples particular com energia entre $\mathcal{E}$ e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$, e assim, para termos consistência, devemos exigir que $\int_0^\infty P(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$ tenha valor um, porque a integral é exatamente a probabilidade de encontrá-lo com qualquer energia. Calculando $\int_0^\infty e^{-\mathcal{E}/\mathcal{E}_0}\,d\mathcal{E}$ em (C-7) e depois resolvendo a equação para termos o valor de B, encontramos $B = 1/kT$. Assim temos uma forma especial da distribuição de Boltzmann

$$P(\mathcal{E}) = \frac{e^{-\mathcal{E}/\mathcal{E}_0}}{kT} \tag{C-8}$$

que é usada no Capítulo 1.

D

Apêndice As Trajetórias do Espalhamento de Rutherford

A figura 4-4 mostra os parâmetros da trajetória do espalhamento de uma partícula leve com carga positiva $+e$ por um núcleo pesado com carga positiva $+Ze$. Vimos no texto que o momento angular $L = Mr^2\,d\varphi/dt$ é constante, porque a força que atua sobre a partícula está sempre sobre a direção radial. Vamos então aplicar a lei de Newton para a componente radial do movimento, para determinar a trajetória da partícula. De $\mathbf{F} = M\mathbf{a}$, obtemos

$$\frac{zZe^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = M\left[\frac{d^2r}{dt^2} - r\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right] \tag{D-1}$$

onde o termo à esquerda é a força de Coulomb e os termos à direita são como se segue: d^2r/dt^2 é a aceleração radial devida à variação no módulo de **r** e $-r(d\varphi/dt)^2 = -\omega^2 r$ é a aceleração centrípeta (que também está sobre a direção radial) devida à variação na direção de **r**. Para obtermos a trajetória, precisamos achar r em função de φ.

A solução de (D-1) fica simplificada se escrevermos a equação não em termos das coordenadas r e φ, mas em termos das coordenadas u, φ, onde

$$r = 1/u \tag{D-2}$$

Então

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dr}{d\varphi}\frac{d\varphi}{dt} = \frac{dr}{du}\frac{du}{d\varphi}\frac{d\varphi}{dt}$$

ou

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{1}{u^2}\frac{du}{d\varphi}\frac{Lu^2}{M} = -\frac{L}{M}\frac{du}{d\varphi}$$

e

$$\frac{d^2r}{dt^2}=\frac{d}{d\varphi}\left(\frac{dr}{dt}\right)\frac{d\varphi}{dt}=-\frac{L}{M}\frac{d^2u}{d\varphi^2}\frac{Lu^2}{M}$$

ou

$$\frac{d^2r}{dt^2}=-\frac{L^2u^2}{M^2}\frac{d^2u}{d^2\varphi}$$

Substituindo esta expressão em (D-1), temos

$$-\frac{L^2u^2}{M^2}\frac{d^2u}{d\varphi^2}-\frac{1}{u}\left(\frac{Lu^2}{M}\right)^2=\frac{zZe^2u^2}{4\pi\epsilon_0 M}$$

ou

$$\frac{d^2u}{d\varphi^2}+u=-\frac{zZe^2M}{4\pi\epsilon_0 L^2}=-\frac{zZe^2M}{4\pi\epsilon_0 M^2v^2b^2} \qquad \text{(D-3)}$$

já que $L = Mvb$, onde v é a velocidade inicial da partícula e b é seu parâmetro de impacto, definidos na figura 4-4. Se fizermos $D = (zZe^2/4\pi\epsilon_0)/(Mv^2/2)$, como em (4-4), essa expressão se simplifica, ficando

$$\frac{d^2u}{d\varphi^2}+u=-\frac{D}{2b^2} \qquad \text{(D-4)}$$

Esta é uma equação diferencial ordinária de segunda ordem para u como uma função de φ.

A *solução geral* de (D-4) é

$$u=A\cos\varphi+B\,\text{sen}\,\varphi-D/2b^2 \qquad \text{(D-5)}$$

que contém as duas constantes arbitrárias, A e B. Podemos mostrar que (D-5) é de fato a solução de (D-4) calculando

$$\frac{du}{d\varphi}=-A\,\text{sen}\,\varphi+B\cos\varphi$$

e

$$\frac{d^2u}{d\varphi^2}=-A\cos\varphi-B\,\text{sen}\,\varphi$$

e substituindo estas expressões em (D-4). Isto nos dá

$$-A\cos\varphi-B\,\text{sen}\,\varphi+A\cos\varphi+B\,\text{sen}\,\varphi-\frac{D}{2b^2}\equiv-D/2b^2$$

Esta identidade mostra a validade da solução geral.

Para obtermos a *solução particular*, devemos calcular as constantes A e B. Exigimos que (D-5) esteja de acordo com as *condições iniciais*: $\varphi\to 0$ quando $r\to\infty$ e $dr/dt\to -v$ quando $r\to\infty$. Assim

$$u=\frac{1}{r}=0=A\cos 0+B\,\text{sen}\,0-\frac{D}{2b^2}$$

ou

$$A=\frac{D}{2b^2}$$

e

$$\frac{dr}{dt}=-\frac{L}{M}\frac{du}{d\varphi}=-v=-\frac{L}{M}(-A\,\text{sen}\,0+B\cos 0)$$

ou

$$B=\frac{Mv}{L}=\frac{Mv}{Mvb}=\frac{1}{b}$$

Portanto, a solução particular é

$$u=\frac{D}{2b^2}\cos\varphi+\frac{1}{b}\text{sen}\,\varphi-\frac{D}{2b^2}$$

ou

$$\frac{1}{r}=\frac{1}{b}\text{sen}\,\varphi+\frac{D}{2b^2}(\cos\varphi-1) \qquad \text{(D-6)}$$

Esta é a equação da órbita, dando r como uma função de φ. Vemos que a trajetória é hiperbólica, já que (D-6) é a equação de uma hipérbole em coordenadas polares.

E

Apêndice Grandezas Complexas

O *número imaginário* i é uma unidade definida de forma tal que

$$i^2 = -1 \quad \text{ou} \quad i = \sqrt{-1} \tag{E-1}$$

O nome é apropriado porque nenhum número *real* (isto é, comum) tem quadrado negativo. Um *número complexo* z pode ser escrito na forma geral

$$z = x + iy \tag{E-2}$$

onde x e y são números reais. O número x é chamado de *parte real* de z, e y de *parte imaginária* de z (embora y seja real). Observe que z se reduz a um número real puro se $y = 0$, e a um número imaginário puro se $x = 0$.

Os números complexos obedecem às mesmas leis da álgebra que se aplicam aos números reais, exceto com relação à propriedade especificada pela definição (E-1). A definição de igualdade é estendida, de forma tal que dois números complexos são iguais se e só se a parte real de um for igual à parte real do outro, e a parte imaginária de um for igual à parte imaginária do outro. Isto é,

$$z_1 = z_2 \tag{E-3a}$$

implica que

$$x_1 = x_2 \qquad y_1 = y_2 \tag{E-3b}$$

e vice-versa.

O *complexo conjugado* do número $z = x + iy$ é escrito como z^*, e é definido como

$$z^* = x - iy \tag{E-4}$$

Da definição, segue-se que

$$z^*z = (x - iy)(x + iy) = x^2 - i^2y^2 - ixy + ixy = x^2 - i^2y^2$$

Então

$$z^*z = x^2 + y^2 \tag{E-5}$$

Isto *é*, o produto de um número complexo por seu complexo conjugado é sempre igual a um número real.

A equação (E-5) ilustra o teorema de Pitágoras. De fato, há uma representação geométrica muito útil para números complexos, mostrada na figura E-1. A posição de um ponto P, em relação aos chamados *eixos real* e *imaginário* do *plano complexo*, é usada na forma mostrada na figura para especificar a parte real x e a parte imaginária y do número complexo associado.

A posição do *ponto representativo* P também pode ser especificada pelas coordenadas polares r e θ, chamadas *módulo* e *fase*, que são definidas na figura. Os dois conjuntos de coordenadas são relacionados por

$$x = r\cos\theta \qquad y = r \operatorname{sen}\theta \tag{E-6}$$

e

$$r^2 = x^2 + y^2$$

$$\cos\theta = \frac{x}{r} \qquad \operatorname{sen}\theta = \frac{y}{r} \tag{E-7}$$

De (E-2) e (E-6) vemos que o número complexo geral pode ser expresso em coordenadas polares como

$$z = r(\cos\theta + i \operatorname{sen}\theta) \tag{E-8}$$

Observe também que

$$z^*z = r^2 \tag{E-9}$$

Podem ser obtidas relações importantes considerando-se rotações no plano complexo do ponto representativo P. Na figura E-2, z é um número complexo representado por um ponto P sobre o eixo real. Se o ponto representativo for girado, mantendo-se r constante, por um ângulo θ, o número complexo correspondente se torna $z + dz$. É evidente da figura que

$$dz = iz\,d\theta$$

ou

$$\frac{dz}{z} = i\,d\theta$$

Como se pode ver que esta relação é independente da localização inicial do ponto representativo, ela pode ser integrada

$$\int_{z_{\text{inicial}}}^{z_{\text{final}}} \frac{dz}{z} = i\int_0^{\Theta} d\theta$$

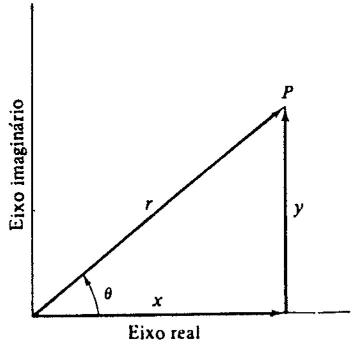


FIGURA E-1. A representação geométrica de um número complexo. As relações entre as coordenadas retangulares e polares do ponto representativo P podem ser obtidas a partir de um exame da figura.

Isto dá

$$\ln \frac{z_{\text{final}}}{z_{\text{inicial}}} = i\Theta$$

ou

$$z_{\text{final}} = z_{\text{inicial}}\, e^{i\Theta}$$

Se fizermos $r = 1$, então $z_{\text{inicial}} = 1$, e de (E-8) também temos $z_{\text{final}} = \cos\Theta + i \operatorname{sen}\Theta$. Portanto obtemos uma expressão para a *exponencial complexa*

$$e^{i\Theta} = \cos\Theta + i \operatorname{sen}\Theta \tag{E-10}$$

A rotação no sentido oposto dá

$$e^{-i\Theta} = \cos(-\Theta) + i \operatorname{sen}(-\Theta)$$

o que é o mesmo que

$$e^{-i\Theta} = \cos\Theta - i \operatorname{sen}\Theta \tag{E-11}$$

Somando e subtraindo (E-10) e (E-11), obtemos imediatamente que

$$\cos\Theta = \frac{e^{i\Theta} + e^{-i\Theta}}{2} \qquad \text{(E-12)}$$

e

$$\text{sen}\,\Theta = \frac{e^{i\Theta} - e^{-i\Theta}}{2i} \qquad \text{(E-13)}$$

Comparando a definição de (E-4) com (E-10) e (E-11) vemos que o complexo conjugado de uma exponencial complexa é obtido trocando-se o sinal do i que aparece no expoente. Isto é

$$(e^{i\Theta})^* = e^{-i\Theta} \qquad \text{(E-14)}$$

Aplicando (E-9) e (E-14) a uma exponencial complexa, obtemos

$$r^2 = z^*z = (e^{i\Theta})^* e^{i\Theta} = e^{-i\Theta} e^{i\Theta} = e^0 = 1.$$

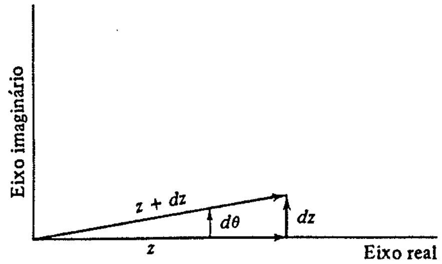


FIGURA E-2. Ilustração de uma rotação, com distância à origem constante, de um ponto representativo.

Portanto uma exponencial complexa mantém seu módulo constante $r = 1$, mesmo se sua fase estiver variando. Mas suas partes real e imaginária, que são dadas, de (E-2) e (E-6), por $\cos\Theta$ e $\text{sen}\,\Theta$, são funções oscilatórias de fase Θ. Se sua fase estiver crescendo continuamente de 0 a $\pi/2$, a π, a $3\pi/2$, a 2π, e assim por diante, uma exponencial complexa tem seu valor variando de $+1$ a $+i$, a -1, a $-i$, a $+1$, e isto se repete ciclicamente. Neste sentido, ela é uma função oscilatória de sua fase.

Ao derivar ou integrar uma grandeza complexa, são utilizados os processos básicos do cálculo, tratando-se i como uma constante. Um exemplo de integração foi feito no cálculo para obtermos (E-10). Como um outro exemplo, a primeira derivada da exponencial complexa é

$$\frac{de^{i\Theta}}{d\Theta} = ie^{i\Theta} \qquad \text{(E-15)}$$

Embora a interpretação geométrica nos faça escrever naturalmente a fase de uma exponencial complexa como um ângulo Θ, ela pode na realidade ser qualquer grandeza que, como um ângulo, *não tenha dimensão*. Na mecânica quântica, as exponenciais complexas freqüentemente utilizadas são

$$e^{ikx} \qquad e^{i(kx-\omega t)} \qquad e^{-iEt/\hbar}$$

Na primeira, por exemplo, o número de onda angular k tem dimensões de (comprimento)$^{-1}$, de forma que k multiplicado pelo comprimento x é adimensional. Todas as relações citadas para $e^{i\Theta}$ têm extensões óbvias para e^{ikx} e para as outras. Por exemplo, a aplicação das regras de derivação a e^{ikx}, com k constante, dá

$$\frac{de^{ikx}}{dx} = ike^{ikx} \qquad \text{(E-16)}$$

F

Apêndice
Solução Numérica da Equação de Schroedinger Independente do Tempo para um Poço de Potencial Quadrado

Em mecânica quântica, bem como em outros campos da ciência e da engenharia, muitos dos cálculos que aparecem no trabalho profissional atual são feitos em computadores através de técnicas numéricas. Em alguns casos a função energia potencial na qual estamos interessados tem uma forma tal que sua equação de Schroedinger independente do tempo não pode ser resolvida mesmo pelas técnicas analíticas mais gerais (por razões explicadas no Apêndice H). Em outros, as soluções analíticas podem ser obtidas, mas soluções numéricas podem sê-lo de forma mais conveniente se for possível a utilização de um computador adequado.

Como uma simples ilustração das técnicas numéricas, e dos "cálculos imaginários" da seção 5-7, vamos obter aqui uma solução numérica da equação de Schroedinger independente do tempo para a função energia potencial

$$V(x) = \begin{cases} V_0, \text{ uma constante} & x < -a/2 \text{ ou } x > +a/2 \\ 0 & -a/2 < x < +a/2 \end{cases} \quad \text{(F-1)}$$

Este é o chamado *poço de potencial quadrado*, por motivos que ficam evidentes se olharmos o gráfico de sua forma, na figura F-1. Para esse potencial simples, pode-se obter uma solução numérica em um tempo razoavelmente curto usando-se apenas uma calculadora pequena, se não é necessária uma precisão numérica muito grande. A equação de Schroedinger independente do tempo para esse potencial particular também pode ser tratada com técnicas analíticas bastante simples (veja o Apêndice G), de forma que poderemos comparar os resultados da solução exata com os resultados aproximados obtidos a partir de nossa solução numérica.

Dos argumentos da seção 5-7, sabemos que o comportamento de uma solução $\psi(x)$ da equação de Schroedinger independente do tempo (5-45)

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi(x)$$

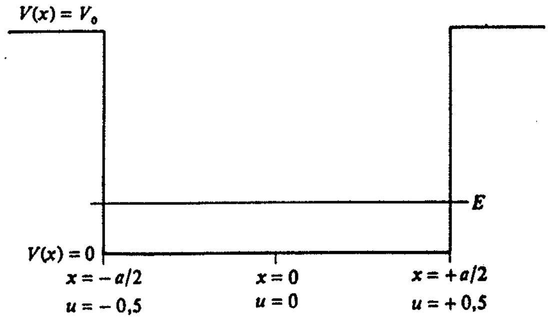


FIGURA F-1. Um poço de potencial quadrado e um valor suposto para a energia total E de uma partícula ligada neste potencial.

para a energia potencial $V(x)$ e para a energia total E, deveria ser completamente determinado para todos os x pela equação e pelos valores iniciais supostos de $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$. Para ver isto explicitamente, observe que podemos calcular os valores da solução e sua primeira derivada em um ponto x_1, próximo do ponto inicial x_0, em função dos valores destas grandezas no ponto inicial, da forma que segue. Para $(x_1 - x_0)$ muito pequeno, o valor da solução em x_1, que representaremos por $[\psi(x)]_{x_1}$, é dado, pela definição de derivada, por

$$[\psi(x)]_{x_1} - [\psi(x)]_{x_0} \simeq \left[\frac{d\psi(x)}{dx}\right]_{x_0} (x_1 - x_0) \tag{F-2}$$

onde $[\psi(x)]_{x_0}$ é o valor, suposto conhecido, da solução em x_0, e $[d\psi(x)/dx]_{x_0}$ é o valor, também suposto conhecido, de sua derivada neste ponto. Uma fórmula similar para $[d\psi(x)/dx]_{x_1}$ em termos das grandezas conhecidas pode ser obtida a partir da equação de Schroedinger independente do tempo se a escrevermos como

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{d}{dx}\left[\frac{d\psi(x)}{dx}\right] = \frac{2m}{\hbar^2}\,[V(x) - E]\psi(x)$$

e então a multiplicarmos pela diferencial dx, obtendo

$$d\left[\frac{d\psi(x)}{dx}\right] = \frac{2m}{\hbar^2}\,[V(x) - E]\psi(x)\,dx$$

De acordo com a definição de uma diferencial, isto é

$$\left[\frac{d\psi(x)}{dx}\right]_{x_1} - \left[\frac{d\psi(x)}{dx}\right]_{x_0} \simeq \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]_{x_0}[\psi(x)]_{x_0}(x_1 - x_0) \tag{F-3}$$

desde que $(x_1 - x_0)$ seja suficientemente pequeno. Repetindo-se o processo a partir de um novo ponto inicial x_1, podemos obter os valores de $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ em um ponto próximo x_2. Continuando-se nesse processo, podemos obter a solução e suas derivadas para todos os valores de x.

Para aplicar (F-2) e (F-3) à função potencial dada por (F-1), é bastante conveniente dividirmos todas as expressões pela largura a do poço quadrado. Dessa forma, as equações podem ser reescritas em termos da variável espacial adimensional

$$u = \frac{x}{a} \tag{F-4}$$

A equação (F-2) se torna

$$[\psi(u)]_{u_1} = [\psi(u)]_{u_0} + \left[\frac{d\psi(u)}{du}\right]_{u_0} (u_1 - u_0) \tag{F-5}$$

e (F-3) fica

$$\left[\frac{d\psi(u)}{du}\right]_{u_1} = \left[\frac{d\psi(u)}{du}\right]_{u_0} + \frac{2ma^2}{\hbar^2}\,[V(u) - E]_{u_0}[\psi(u)]_{u_0}(u_1 - u_0) \tag{F-6}$$

Evidentemente, devemos especificar a profundidade V_0 do poço de potencial quadrado se queremos obter uma solução numérica para a equação diferencial. A forma de (F-6) sugere que podemos fazer isto de uma forma mais conveniente se especificarmos o valor da combinação adimensional de parâmetros $2ma^2 V_0/\hbar^2$. Para nossos objetivos, podemos escolher qualquer valor razoável. Portanto fazemos, de forma arbitrária

$$\frac{2ma^2 V_0}{\hbar^2} = 64 \tag{F-7}$$

Se também fizermos a energia total igual a

$$E = \alpha V_0 \tag{F-8}$$

onde α é um parâmetro adimensional, então (F-6) toma a forma adimensional

$$\left[\frac{d\psi(u)}{du}\right]_{u_1} = \left[\frac{d\psi(u)}{du}\right]_{u_0} + [C(u)]_{u_0}[\psi(u)]_{u_0}(u_1 - u_0) \tag{F-9}$$

onde

$$C(u) = \begin{cases} -\dfrac{2ma^2 E}{\hbar^2} = -\dfrac{2ma^2\alpha V_0}{\hbar^2} = -64\,\alpha & -0{,}5 < u < +0{,}5 \\[2ex] \dfrac{2ma^2}{\hbar^2}\,[V_0 - E] = \dfrac{2ma^2 V_0}{\hbar^2}\,[1 - \alpha] = 64\,[1 - \alpha] & u < -0{,}5 \text{ ou } u > +0{,}5 \end{cases} \tag{F-10}$$

Vamos fazer os cálculos numéricos com (F-5) e (F-9), que tornamos adimensionais porque tais cálculos só podem ser feitos com números puros. Os cálculos serão feitos com a intenção de determinar aproximadamente a energia mínima possível E, e a forma da autofunção correspondente ψ, para uma partícula de massa m ligada ao poço de potencial quadrado especificado por (F-1) e (F-7).

Sabemos, contudo, dos argumentos qualitativos da seção 5-7, que na região do interior do poço quadrado a autofunção correspondente à energia mínima vai ser algo semelhante à metade de uma fração co-seno, ajustada à região. No entanto ela vai ter um comprimento de onda maior, já que se estende para a região exterior. Calculando o momento p correspondente a meio comprimento de onda $\lambda/2 = a$ ajustando-o à região interior, a partir da relação de de Broglie $p = h/\lambda = h/2a$, podemos usar a energia correspondente $E = p^2/2m = h^2/8ma^2 = \pi^2\hbar^2/2ma^2$ para nos ajudar a fazer uma estimativa do valor real de E, e economizar bastante esforço no cálculo numérico. Em termos de α, o valor estimado de E é $\alpha = E/V_0 = (\pi^2\hbar^2/2ma^2)/(32\hbar^2/ma^2) = \pi^2/64 = 0{,}154$. Como estimamos λ por baixo, E e α estão superestimados. Portanto fazemos uma suposição e tentamos, para valor inicial no cálculo, o valor $\alpha = 0{,}100$.

Considerando o que observamos com os argumentos qualitativos, é evidente que a autofunção para a energia mínima possível neste potencial deveria ser simétrica em torno do ponto $u = 0$, em relação ao qual o potencial é simétrico. Isto simplifica bastante as coisas, pois precisamos fazer os cálculos para a região $u \geqslant 0$, e porque a simetria nos conduz imediatamente à conclusão que $d\psi(u)/du = 0$ em $u = 0$. Devemos portanto iniciar os cálculos em $u = 0$. Como a escolha de $\psi(u)$ em $u = 0$ é irrelevante devido à linearidade da equação diferencial, vamos tomar $\psi(u) = +1{,}000$ neste ponto. Obteremos uma precisão suficiente tomando $u_1 - u_0 = 0{,}050$, etc. O primeiro cálculo está mostrado na tabela F-1.

TABELA F-1 Uma Integração Numérica

$\alpha = 0{,}100$ $\qquad 1 - \alpha = 0{,}900$

$C = \begin{matrix} -6{,}40 \\ +57{,}6 \end{matrix}$ $\qquad \begin{matrix} 0 \leqslant u < 0{,}500 \\ u \geqslant 0{,}500 \end{matrix}$

u	ψ	$d\psi/du$	$(d\psi/du)\,\Delta u$	$C\psi\Delta u$
0,000	+1,000	0,000	0,000	−0,320
0,050	+1,000	−0,320	−0,016	−0,320
0,100	+0,984	−0,640	−0,032	−0,315
0,150	+0,952	−0,955	−0,048	−0,305
0,200	+0,904	−1,260	−0,063	−0,289
0,250	+0,841	−1,549	−0,077	−0,269
0,300	+0,764	−1,818	−0,091	−0,244
0,350	+0,673	−2,062	−0,103	−0,215
0,400	+0,570	−2,277	−0,114	−0,182
0,450	+0,456	−2,459	−0,123	−0,146
0,500	+0,333	−2,605	−0,130	+0,959
0,550	+0,203	−1,646	−0,082	+0,585
0,600	+0,121	−1,061	−0,053	+0,348
0,650	+0,068	−0,713	−0,036	+0,196
0,700	+0,032	−0,517	−0,026	+0,092
0,750	+0,006	−0,425	−0,021	+0,017
0,800	−0,015	−0,408	−0,020	−0,043
0,850	−0,035	−0,451	−0,023	−0,101
0,900	−0,058	−0,552	−0,028	−0,167
0,950	−0,086	−0,719	−0,036	−0,248
1,000	−0,122	−0,967		

A primeira linha da tabela especifica os valores supostos de $\psi(u)$ e $d\psi(u)/du$ em $u = 0$, e faz parte do primeiro passo do cálculo. Todas as entradas nessa linha são grandezas calculadas para $u = 0{,}000$. A primeira entrada é o valor de ψ; a segunda é o valor de $d\psi/du$; a terceira é $d\psi/du$ multiplicada por $\Delta u = 0{,}050$, a variação em u da primeira linha para a segunda; e a quarta entrada é ψ multiplicado por $C\Delta u$. Para todas as linhas, até o valor de $u = 0{,}450$, $C\Delta u = -6{,}40 \times 0{,}050 = -0{,}320$; após este ponto, $C\Delta u = +57{,}6 \times 0{,}050 = +2{,}88$. A segunda linha completa o primeiro passo do cálculo e faz parte do passo seguinte. De acordo com (F-5) e (F-9), a primeira entrada na segunda linha é a soma da primeira e terceira entradas da linha anterior; a segunda entrada é a soma da segunda e quarta entradas da coluna anterior. O mesmo esquema é seguido para a construção do restante da tabela. O cálculo foi terminado em $u = 1{,}000$ porque ψ estava tendendo rapidamente a $-\infty$, como pode ser visto no gráfico da figura F-2. Isto ocorreu porque o valor escolhido de α era muito grande. Em conseqüência, ψ se encurva muito rapidamente na região interior, e conseqüentemente vai passar pelo zero apenas um pouco fora desta região. Após passar por zero, nada pode ser feito para evitar que ψ vá para $-\infty$.

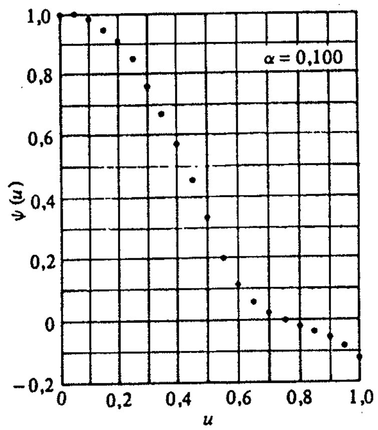


FIGURA F-2. Uma solução da equação de Schroedinger independente do tempo para um poço de potencial quadrado. A solução começa a tender para menos infinito em grandes u porque o valor suposto da energia total é ligeiramente grande.

Um segundo cálculo, usando $\alpha = 0{,}098$, é mostrado na tabela F-2. Este cálculo está desenhado na figura F-3. Ele também falhou, mas no sentido oposto, porque ψ se afastou do eixo na região exterior e começou a tender a $+\infty$. No entanto, os resultados dos dois cálculos indicam que o valor possível de α está entre 0,100 e 0,098, e uma comparação das duas curvas dá a impressão que ele está um pouco mais próximo do limite inferior. Outros cálculos podem ser usados para estreitar esses limites, mas seria necessário diminuir o valor de Δu e aumentar o número de casas decimais, de forma a diminuir a imprecisão numérica do cálculo. Uma solução para a equação de Schroedinger independente do tempo para esse potencial usando métodos analíticos (veja Apêndice G) dá $\alpha = 0{,}0980$ para a menor energia possível. A concordância com nosso cálculo numérico é boa, mas não perfeita, devido à imprecisão numérica já mencionada. A solução analítica também mostra que há dois outros valores possíveis para a energia de estados ligados, correspondentes a $\alpha = 0{,}383$ e $\alpha = 0{,}808$. Evidentemente, qualquer energia não ligada, correspondendo a $\alpha \geqslant 1$, é possível.

TABELA F-2 Uma Segunda Integração Numérica

$\alpha = 0{,}098$ $\qquad 1 - \alpha = 0{,}902$

$C = \begin{matrix} -6{,}27 \\ +57{,}7 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} 0 \leqslant u < 0{,}500 \\ u \geqslant 0{,}500 \end{matrix}$

u	ψ	$d\psi/du$	$(d\psi/du)\Delta u$	$C\psi\Delta u$
0,000	+1,000	0,000	0,000	−0,314
0,050	+1,000	−0,314	−0,016	−0,314
0,100	+0,984	−0,628	−0,031	−0,309
0,150	+0,953	−0,937	−0,047	−0,299
0,200	+0,906	−1,236	−0,062	−0,284
0,250	+0,844	−1,520	−0,076	−0,265
0,300	+0,768	−1,785	−0,089	−0,241
0,350	+0,679	−2,026	−0,101	−0,213
0,400	+0,578	−2,239	−0,112	−0,181
0,450	+0,466	−2,420	−0,121	−0,146
0,500	+0,345	−2,566	−0,128	+0,996
0,550	+0,217	−1,570	−0,079	+0,626
0,600	+0,138	−0,944	−0,047	+0,398
0,650	+0,091	−0,546	−0,027	+0,263
0,700	+0,064	−0,283	−0,014	+0,185
0,750	+0,050	−0,098	−0,005	+0,144
0,800	+0,045	+0,046	+0,002	+0,130
0,850	+0,047	+0,176	+0,009	+0,136
0,900	+0,056	+0,312	+0,016	+0,162
0,950	+0,072	+0,474	+0,024	+0,208
1,000	+0,096	+0,682		

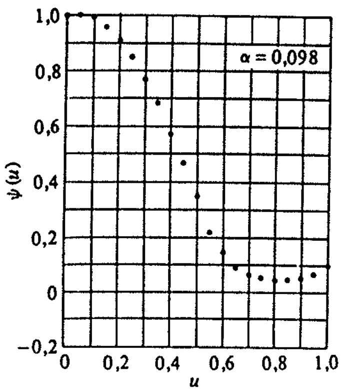


FIGURA F-3. Uma solução da equação de Schroedinger independente do tempo para um poço de potencial quadrado. A solução começa a ir para mais infinito para grandes u porque o valor suposto para a energia total é ligeiramente pequeno.

A técnica que utilizamos é chamada *integração numérica*. O termo integração é apropriado porque começamos com uma equação contendo $d^2\psi/dx^2$ e obtemos no final o próprio ψ; portanto, realizamos um processo que é o inverso da derivação.

Se o estudante tem acesso a uma calculadora, ele achará fácil e interessante fazer uma integração numérica da equação de Schroedinger independente do tempo. Se ele tem acesso a um computador, mesmo um de pequeno porte, ele achará que fazendo integrações numéricas para estados ligados e não ligados em vários potenciais se pode desenvolver rapidamente uma intuição real para muitas das características da mecânica quântica.

G

Apêndice Solução Analítica da Equação de Schroedinger Independente do Tempo para um Poço de Potencial Quadrado

Desenvolvemos aqui a solução geral para a equação de Schroedinger independente do tempo para os estados ligados de um poço de potencial quadrado de profundidade finita, seguindo o processo que é discutido de forma qualitativa na seção 6-7. Aplicamos depois os resultados ao caso particular de um poço de potencial quadrado com os mesmos parâmetros que foram usados na solução numérica do Apêndice F.

A descrição do movimento clássico de uma partícula em um estado ligado em um poço quadrado sugere que seria mais apropriado procurar soluções para a equação de Schroedinger na forma de ondas estacionárias. Assim consideramos como uma solução geral para a equação de Schroedinger independente do tempo na região $-a/2 < x < +a/2$, onde $V(x) = 0$, a autofunção de onda estacionária para a partícula livre de (6-62), que escrevemos aqui como

$$\psi(x) = A \operatorname{sen} k_I x + B \cos k_I x \qquad -a/2 < x < +a/2 \tag{G-1}$$

onde

$$k_I = \sqrt{2mE}/\hbar$$

Nas regiões $x < -a/2$ e $x > +a/2$ a equação de Schroedinger independente do tempo tem as soluções gerais dadas por (6-63) e (6-64). Elas são

$$\psi(x) = Ce^{k_{II}x} + De^{-k_{II}x} \qquad x < -a/2 \tag{G-2}$$

e

$$\psi(x) = Fe^{k_{II}x} + Ge^{-k_{II}x} \qquad x > +a/2 \tag{G-3}$$

onde

$$k_{II} = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar \qquad \text{com} \quad E < V_0$$

Para determinar as constantes arbitrárias, inicialmente impomos a exigência de que as autofunções permaneçam finitas para todos os x. Consideremos (G-2) no limite $x \to -\infty$. É evidente que essa exigência obriga que

$$D = 0 \tag{G-4}$$

De forma análoga, é necessário fazer

$$F = 0 \tag{G-5}$$

para que (G-3) se mantenha finita no limite $x \to +\infty$. Imponhamos agora a exigência de que as autofunções e suas primeiras derivadas sejam contínuas em $x = -a/2$ e $x = +a/2$. São obtidas quatro equações. Elas são

$$-A \text{ sen } (k_I a/2) + B \cos (k_I a/2) = Ce^{-k_{II}a/2} \tag{G-6}$$

$$Ak_I \cos (k_I a/2) + Bk_I \text{ sen } (k_I a/2) = Ck_{II}e^{-k_{II}a/2} \tag{G-7}$$

$$A \text{ sen } (k_I a/2) + B \cos (k_I a/2) = Ge^{-k_{II}a/2} \tag{G-8}$$

$$Ak_I \cos (k_I a/2) - Bk_I \text{ sen } (k_I a/2) = -Gk_{II}e^{-k_{II}a/2} \tag{G-9}$$

Subtraindo (G-6) de (G-8), temos

$$2A \text{ sen } (k_I a/2) = (G - C)e^{-k_{II}a/2} \tag{G-10}$$

Somando (G-6) e (G-8), temos

$$2B \cos (k_I a/2) = (G + C)e^{-k_{II}a/2} \tag{G-11}$$

Subtraindo (G-9) de (G-7), temos

$$2Bk_I \text{ sen } (k_I a/2) = (G + C)k_{II}e^{-k_{II}a/2} \tag{G-12}$$

Somando (G-7) e (G-9), temos

$$2Ak_I \cos (k_I a/2) = -(G - C)k_{II}e^{-k_{II}a/2} \tag{G-13}$$

Se $B \neq 0$ e $(G + C) \neq 0$, podemos dividir (G-12) por (G-11), e obtemos

$$k_I \text{ tg } (k_I a/2) = k_{II} \qquad \text{se } B \neq 0 \text{ e } (G + C) \neq 0 \tag{G-14}$$

Se $A \neq 0$ e $(G - C) \neq 0$, podemos dividir (G-13) por (G-14), e obtemos

$$k_I \text{ cotg } (k_I a/2) = -k_{II} \qquad \text{se } A \neq 0 \text{ e } (G - C) \neq 0 \tag{G-15}$$

É fácil ver que (G-14) e (G-15) não podem ser satisfeitas simultaneamente. Se pudessem, a equação obtida ao somarmos estas duas

$$k_I \text{ tg } (k_I a/2) + k_I \text{ cotg } (k_I a/2) = 0$$

seria válida. Multiplicamos por tg $(k_I a/2)$. Então a equação fica

$$k_I \text{ tg}^2 (k_I a/2) + k_I = 0$$

ou

$$\text{tg}^2 (k_I a/2) = -1$$

Mas isto não pode ser válido, pois tanto k_I quanto $a/2$ são reais. Portanto é possível apenas *ou* satisfazer a (G-14) e não satisfazer a (G-15), *ou* satisfazer a (G-15) e não satisfazer a (G-14). As autofunções do poço de potencial quadrado são de dois tipos. Para o *primeiro tipo*

$$k_I \text{ tg } (k_I a/2) = k_{II}$$

$$A = 0 \tag{G-16}$$

$$G - C = 0$$

Então (G-8) fica

$$B \cos (k_I a/2) = Ge^{-k_{II}a/2}$$

$$G = B \cos (k_I a/2)e^{k_{II}a/2} = C$$

e as autofunções são

$$\psi(x) = \begin{cases} [B \cos (k_I a/2)e^{k_{II}a/2}]e^{k_{II}x} & x < -a/2 \\ [B] \cos (k_I x) & -a/2 < x < a/2 \\ [B \cos (k_I a/2)e^{k_{II}a/2}]e^{-k_{II}x} & x > a/2 \end{cases} \tag{G-17}$$

Para o *segundo tipo*

$$k_I \text{ cotg } (k_I a/2) = -k_{II}$$

$$B = 0 \tag{G-18}$$

$$G + C = 0$$

Então (G-8) fica

$$A \text{ sen } (k_I a/2) = Ge^{-k_{II}a/2}$$

$$G = A \text{ sen } (k_I a/2)e^{k_{II}a/2} = -C$$

e as autofunções são

$$\psi(x) = \begin{cases} [-A \operatorname{sen}(k_I a/2)e^{k_{II}a/2}]e^{k_{II}x} & x < -a/2 \\ [A] \operatorname{sen}(k_I x) & -a/2 < x < a/2 \\ [A \operatorname{sen}(k_I a/2)e^{k_{II}a/2}]e^{-k_{II}x} & x > a/2 \end{cases} \qquad \text{(G-19)}$$

Consideremos a primeira equação de (G-16). Substituindo k_I e k_{II}, e multiplicando tudo por $a/2$, a equação fica

$$\sqrt{mEa^2/2\hbar^2}\ \operatorname{tg}(\sqrt{mEa^2/2\hbar^2}) = \sqrt{m(V_0 - E)a^2/2\hbar^2} \qquad \text{(G-20)}$$

Para uma dada partícula de massa m e um dado poço de potencial com profundidade V_0 e largura a, essa equação é uma equação com uma única incógnita, E. Suas soluções são os possíveis valores da energia total da partícula – os autovalores para as autofunções do primeiro tipo. Podemos obter as soluções dessa equação transcendental apenas por métodos gráficos ou numéricos. Apresentamos um método gráfico simples que ilustra as características importantes da equação. Façamos a troca de variável

$$\mathcal{E} \equiv \sqrt{mEa^2/2\hbar^2} \qquad \text{(G-21)}$$

de forma que a equação fica

$$\mathcal{E}\ \operatorname{tg}\mathcal{E} = \sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2 - \mathcal{E}^2} \qquad \text{(G-22)}$$

Se fizermos um gráfico da função

$$p(\mathcal{E}) = \mathcal{E}\ \operatorname{tg}\mathcal{E}$$

e um da função

$$q(\mathcal{E}) = \sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2 - \mathcal{E}^2}$$

as interseções especificam valores de $\mathcal{E}$ que são soluções de (G-22).

Um gráfico destes está mostrado na figura G-1. A função $p(\mathcal{E})$ tem zeros para $\mathcal{E} = 0, \pi, 2\pi, \ldots$ e tem assíntotas em $\mathcal{E} = \pi/2, 3\pi/2, 5\pi/2, \ldots$ A função $q(\mathcal{E})$ é um quarto de círculo de raio $\sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2}$. É evidente da figura que o número de soluções de (G-22) que existem depende do raio do quarto de círculo. Cada solução dá um autovalor para $E < V_0$ correspondente a uma autofunção do primeiro tipo. Existe um desses autovalores se $\sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2} < \pi$; dois se $\pi \leqslant \sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2} < 2\pi$; três se $2\pi \leqslant \sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2} < 3\pi$; etc. O caso $\sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2} = 4$ está ilustrado na figura. Observe que isto corresponde a $2mV_0a^2/\hbar^2 = 64$, o valor usado na integração numérica do Apêndice F. Para este caso há duas soluções: $\mathcal{E} \simeq 1{,}25$ e $\mathcal{E} \simeq 3{,}60$. De (G-21), os autovalores são

$$E = \mathcal{E}^2 \frac{2\hbar^2}{ma^2} = \mathcal{E}^2 \frac{2\hbar^2}{mV_0a^2} V_0 \simeq \left(\frac{1{,}25}{4}\right)^2 V_0 \simeq 0{,}0980\ V_0$$

e

$$E = \mathcal{E}^2 \frac{2\hbar^2}{mV_0a^2} V_0 \simeq \left(\frac{3{,}60}{4}\right)^2 V_0 \simeq 0{,}808\ V_0$$

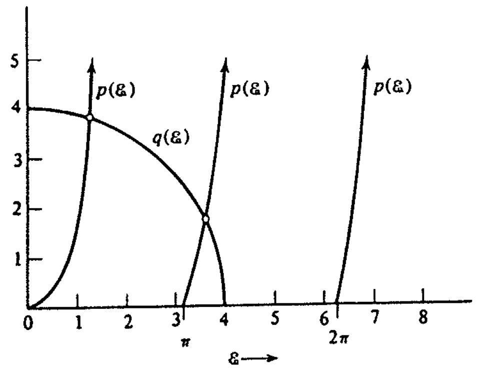


FIGURA G-1. Uma solução gráfica da equação para os autovalores do primeiro tipo de um poço de potencial quadrado particular. Solução de

$$\mathcal{E}\ \operatorname{tg}\mathcal{E} = \sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2 - \mathcal{E}^2}$$

ou $p(\mathcal{E}) = q(\mathcal{E})$

Os autovalores correspondentes a autofunções do segundo tipo são obtidos a partir das soluções de uma equação análoga obtida a partir de (G-18), que é

$$-\mathcal{E}\ \operatorname{cotg}\mathcal{E} = \sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2 - \mathcal{E}^2} \qquad \text{(G-23)}$$

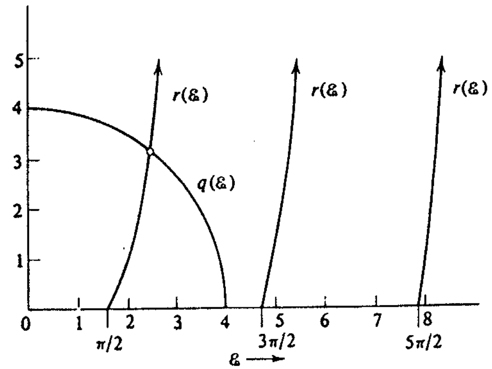


FIGURA G-2. Uma solução gráfica da equação para os autovalores do segundo tipo de um poço de potencial quadrado. Solução de

$$-\mathcal{E}\ \operatorname{cotg}\mathcal{E} = \sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2 - \mathcal{E}^2}$$

ou $r(\mathcal{E}) = q(\mathcal{E})$

A figura G-2 ilustra a solução dessa equação. É evidente que não existe nenhum autovalor para $E < V_0$ correspondendo a autofunções do segundo tipo se $\sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2} < \pi/2$; haverá um se $\pi/2 \leqslant \sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2} < 3\pi/2$; dois se $3\pi/2 \leqslant \sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2} < 5\pi/2$; etc. A figura ilustra o caso $\sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2} = 4$. A única solução de (G-23) é $\mathcal{E} \simeq 2{,}47$, e o autovalor é

$$E = \mathcal{E}^2 \frac{2\hbar^2}{mV_0a^2} V_0 \simeq \left(\frac{2{,}47}{4}\right)^2 V_0 \simeq 0{,}383\, V_0$$

Vemos que para um dado poço de potencial há apenas um número restrito de valores possíveis da energia total E para $E < V_0$. Estes são os autovalores discretos para os estados ligados da partícula. Por outro lado, sabemos que qualquer valor de E é possível se $E > V_0$; os autovalores dos estados não ligados formam um contínuo. Para um poço de potencial que é muito raso ou muito estreito, ou ambos, apenas um único autovalor do primeiro tipo será ligado. Com valores crescentes de $\sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2}$ um autovalor do segundo tipo será ligado. Para valores ainda maiores desse parâmetro, um autovalor adicional do primeiro tipo será ligado. A seguir, um outro autovalor do segundo tipo será ligado, etc. Como exemplo, consideremos o caso $\sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2} = 4$. O potencial e os autovalores contínuos e discretos estão ilustrados em escala na figura G-3. Usamos os números quânticos $n = 1, 2, 3, 4, 5, \ldots$ para

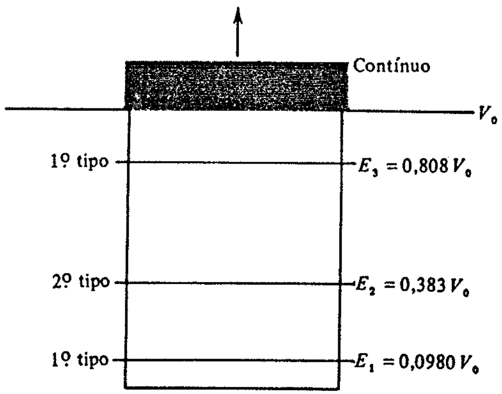


FIGURA G-3. Os autovalores de um poço de potencial quadrado particular.

indicar os autovalores em ordem de energia crescente. Para esse potencial, apenas os três primeiros autovalores são ligados.

Das soluções $\mathcal{E}$, de (G-22) e (G-23) para um dado valor de $\sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2}$, as formas explícitas das autofunções, (G-17) e (G-18), podem ser calculadas. As relações exigidas são

$$k_{\rm I}\frac{2}{a} = \mathcal{E} \qquad \text{e} \qquad k_{\rm II}\frac{a}{2} = \sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2 - \mathcal{E}^2} \tag{G-24}$$

O valor da constante A ou B deve ser ajustado de forma que cada autofunção satisfaça à condição de normalização. Para o caso $\sqrt{mV_0a^2/2\hbar^2} = 4$, as três autofunções normalizadas correspondentes aos autovalores E_1, E_2 e E_3 são

$$\psi_1(x) = \begin{cases} 17{,}9 \dfrac{1}{\sqrt{a}} e^{3{,}80 \frac{x}{a/2}} & x \leqslant -a/2 \\ 1{,}26 \dfrac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(1{,}25 \dfrac{x}{a/2}\right) & -a/2 \leqslant x \leqslant a/2 \\ 17{,}9 \dfrac{1}{\sqrt{a}} e^{-3{,}80 \frac{x}{a/2}} & x \geqslant a/2 \end{cases}$$

$$\psi_2(x) = \begin{cases} -18{,}6 \dfrac{1}{\sqrt{a}} e^{3{,}16 \frac{x}{a/2}} & x \leqslant -a/2 \\ 1{,}23 \dfrac{1}{\sqrt{a}} \operatorname{sen}\left(2{,}47 \dfrac{x}{a/2}\right) & -a/2 \leqslant x \leqslant a/2 \\ 18{,}6 \dfrac{1}{\sqrt{a}} e^{-3{,}16 \frac{x}{a/2}} & x \geqslant a/2 \end{cases} \tag{G-25}$$

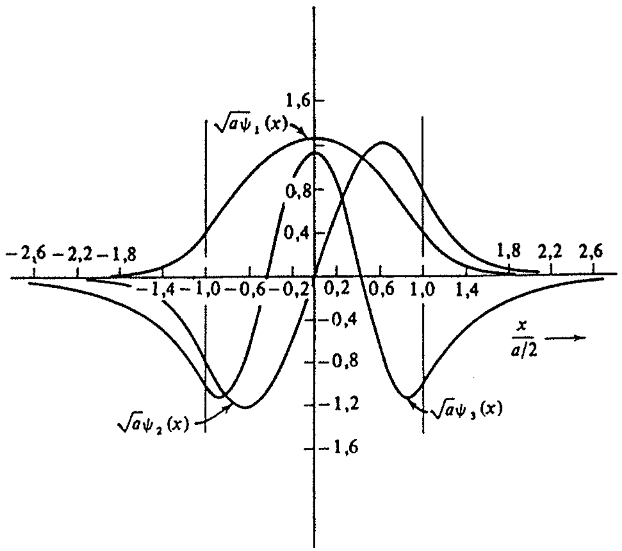


FIGURA G-4. As autofunções para os auto-estados ligados de um poço de potencial quadrado particular.

$$-5{,}80\frac{1}{\sqrt{a}}e^{1{,}74\frac{x}{a/2}} \qquad x \leqslant -a/2$$

$$\psi_3(x) = 1{,}13\frac{1}{\sqrt{a}}\cos\ 3{,}60\frac{x}{a/2} \qquad -a/2 \leqslant x \leqslant a/2$$

$$-5{,}80\frac{1}{\sqrt{a}}e^{-1{,}74\frac{x}{a/2}} \qquad x \geqslant a/2$$

As autofunções, multiplicadas por $\sqrt{a}$, estão desenhadas na figura G-4 como função de $x/(a/2)$.

H

Apêndice Solução em Série da Equação de Schroedinger Independente do Tempo para um Potencial de Oscilador Harmônico Simples

Neste apêndice, vamos usar técnicas analíticas para resolver a equação de Schroedinger independente do tempo para uma partícula de massa m ligada em um potencial de oscilador harmônico simples

$$V(x) = \frac{C}{2}x^2 \tag{H-1}$$

onde C é a constante da força, da força restauradora linear correspondente. É importante estudar essas técnicas não apenas devido à importância do oscilador harmônico simples, mas também porque a solução da equação de Schroedinger independente do tempo mesmo para o caso importante do átomo de um elétron envolve técnicas que são praticamente idênticas. Os estudantes com inclinações matemáticas irão, além disso, achá-la bastante interessante.

A equação de Schroedinger independente do tempo para este potencial é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{C}{2}x^2\psi = E\psi \tag{H-2}$$

Se obtivermos a constante da força em termos da freqüência de oscilação clássica,

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{C}{m}} \tag{H-3}$$

esta equação fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + 2\pi^2 m\nu^2 x^2\psi = E\psi$$

ou

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} - \left(\frac{2\pi m\nu}{\hbar}\right)^2 x^2\right]\psi = 0$$

Introduzindo os parâmetros

$$\alpha = 2\pi m\nu/\hbar \qquad \text{e} \qquad \beta = 2mE/\hbar^2 \tag{H-4}$$

a equação toma a forma mais compacta

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\beta - \alpha^2 x^2)\psi = 0 \tag{H-5}$$

É conveniente expressá-la em termos da variável adimensional

$$u = \sqrt{\alpha}\,x = \left[\frac{2\pi m}{\hbar 2\pi}\left(\frac{C}{m}\right)^{1/2}\right]^{1/2} x = \frac{(Cm)^{1/4}}{\hbar^{1/2}}\cdot x \tag{H-6}$$

Temos

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{du}{dx}\frac{d\psi}{du} = \sqrt{\alpha}\,\frac{d\psi}{du}$$

e

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{du}{dx}\frac{d}{du}\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = \alpha\frac{d^2\psi}{du^2}$$

A equação fica então

$$\alpha\frac{d^2\psi}{du^2} + (\beta - \alpha u^2)\psi = 0$$

ou

$$\frac{d^2\psi}{du^2} + \left(\frac{\beta}{\alpha} - u^2\right)\psi = 0 \tag{H-7}$$

Devemos achar soluções para as quais $\psi(x)$ e sua primeira derivada sejam unívocas, contínuas e finitas, para todos os u de $-\infty$ a $+\infty$. As duas primeiras condições serão automaticamente satisfeitas pelas soluções que encontraremos. No entanto, será necessário considerar explicitamente a exigência de que $\psi(u)$ se mantenha finita quando $|u| \to \infty$. Com esse objetivo, é útil primeiramente considerarmos a forma de $\psi(u)$ para valores muito grandes de $|u|$.

Mas para qualquer valor finito da energia total E, a grandeza β/α se torna desprezível comparada a u^2, para valores muito grandes de $|u|$. Assim, podemos escrever, de (H-7),

$$\frac{d^2\psi}{du^2} = u^2\psi \qquad |u| \to \infty \tag{H-8}$$

A solução geral dessa equação diferencial é

$$\psi = Ae^{-u^2/2} + Be^{u^2/2} \tag{H-9}$$

onde A e B são constantes arbitrárias. Verificamos que essa é uma solução de (H-8) calculando

$$\frac{d\psi}{du} = A(-u)e^{-u^2/2} + Bue^{u^2/2}$$

e

$$\frac{d^2\psi}{du^2} = A(-u)^2 e^{-u^2/2} - Ae^{-u^2/2} + Bu^2 e^{u^2/2} + Be^{u^2/2}$$
$$= A(u^2 - 1)e^{-u^2/2} + B(u^2 + 1)e^{u^2/2}$$

Como, para $|u| \to \infty$, isto é basicamente

$$\frac{d^2\psi}{du^2} = Au^2 e^{-u^2/2} + Bu^2 e^{u^2/2}$$

ou

$$\frac{d^2\psi}{du^2} = u^2(Ae^{-u^2/2} + Be^{u^2/2}) = u^2\psi$$

é evidente que ela satisfaz (H-8) identicamente.

A seguir, aplicamos a condição de que as autofunções devem permanecer finitas quando $|u| \to \infty$. É evidente de (H-9) que isto exige que façamos $B = 0$. Portanto a forma das autofunções para $|u|$ muito grande deve ser

$$\psi(u) = Ae^{-u^2/2} \qquad |u| \to \infty \tag{H-10}$$

A forma que encontramos em (H-10) sugere que procuremos soluções da equação diferencial completa (H-7) que possam ser escritas como

$$\psi(u) = Ae^{-u^2/2}H(u) \tag{H-11}$$

Estas soluções devem ser válidas para *todos* u. Portanto, as $H(u)$ devem ser funções que variem lentamente em comparação com $e^{-u^2/2}$ quando $|u| \to \infty$, de forma que (H-11) esteja de acordo com (H-10). Nos outros pontos, $H(u)$ deve ter as formas necessárias para dar as formas corretas de $\psi(u)$. Para obtermos as $H(u)$, calculamos

$$\frac{d\psi}{du} = -Aue^{-u^2/2}H + Ae^{-u^2/2}\frac{dH}{du}$$

e

$$\frac{d^2\psi}{du^2} = -Ae^{-u^2/2}H + Au^2 e^{-u^2/2}H - Aue^{-u^2/2}\frac{dH}{du}$$

$$-Aue^{-u^2/2}\frac{dH}{du} + Ae^{-u^2/2}\frac{d^2H}{du^2}$$

$$= Ae^{-u^2/2}\left(-H + u^2H - 2u\frac{dH}{du} + \frac{d^2H}{du^2}\right)$$

Então substituímos ψ e $d^2\psi/du^2$ em (H-7), obtendo

$$Ae^{-u^2/2}\left(-H + u^2H - 2u\frac{dH}{du} + \frac{d^2H}{du^2}\right) + \frac{\beta}{\alpha}Ae^{-u^2/2}H - Au^2e^{-u^2/2}H = 0$$

Dividindo por $Ae^{-u^2/2}$, e cancelando os termos que envolvem u^2H, temos

$$\frac{d^2H}{du^2} - 2u\frac{dH}{du} + \left(\frac{\beta}{\alpha} - 1\right)H = 0 \qquad \text{(H-12)}$$

Esta equação diferencial determina as funções $H(u)$.

Vamos recapitular. Começamos com a equação de Schroedinger independente do tempo, (H-7). Por razões que serão explicadas, essa equação não pode ser resolvida diretamente. No entanto, se escrevemos as soluções dessa equação como produtos da função $Ae^{-u^2/2}$, que é a forma da solução quando $|u| \to \infty$, pelas funções $H(u)$, transformamos o problema em um problema de resolver (H-12). Esta equação pode ser resolvida através da *técnica das séries de potências*.

Nesta técnica, que é a técnica mais geral existente para a solução analítica de uma equação diferencial, começamos por supor que a solução pode ser escrita como uma série de potências na variável independente. Isto é, supomos

$$H(u) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l u^l \equiv a_0 + a_1 u + a_2 u^2 + a_3 u^3 + \cdots \qquad \text{(H-13)}$$

Os coeficientes $a_0, a_1, a_2, \ldots$ são então determinados pela substituição de (H-13) em (H-12), e pela exigência de que a equação resultante seja satisfeita para qualquer valor de u. Calculando as derivadas,

$$\frac{dH}{du} = \sum_{l=1}^{\infty} l a_l u^{l-1} \equiv 1a_1 + 2a_2 u + 3a_3 u^2 + \cdots$$

e

$$\frac{d^2H}{du^2} = \sum_{l=2}^{\infty} (l-1) l a_l u^{l-2} \equiv 1 \cdot 2a_2 + 2 \cdot 3a_3 u + 3 \cdot 4a_4 u^2 + \cdots$$

e substituindo-as na equação diferencial, obtemos

$$1 \cdot 2a_2 + 2 \cdot 3a_3 u + 3 \cdot 4a_4 u^2 + 4 \cdot 5a_5 u^3 + \cdots$$
$$-2 \cdot 1a_1 u - 2 \cdot 2a_2 u^2 - 2 \cdot 3a_3 u^3 - \cdots$$
$$+ (\beta/\alpha - 1)a_0 + (\beta/\alpha - 1)a_1 u + (\beta/\alpha - 1)a_2 u^2 + (\beta/\alpha - 1)a_3 u^3 + \cdots = 0$$

Como isto deve ser válido para todos os valores de u, os coeficientes de cada potência de u devem se anular individualmente de forma que a validade da equação não dependa do valor de u. Juntando os coeficientes, e igualando-os a zero, temos

u^0: $\quad 1 \cdot 2a_2 + (\beta/\alpha - 1)a_0 = 0$

u^1: $\quad 2 \cdot 3a_3 + (\beta/\alpha - 1 - 2 \cdot 1)a_1 = 0$

u^2: $\quad 3 \cdot 4a_4 + (\beta/\alpha - 1 - 2 \cdot 2)a_2 = 0$

u^3: $\quad 4 \cdot 5a_5 + (\beta/\alpha - 1 - 2 \cdot 3)a_3 = 0$

Para a l-ésima potência de u, a relação é

u^l: $\quad (l+1)(l+2)a_{l+2} + (\beta/\alpha - 1 - 2l)a_l = 0$

ou

$$a_{l+2} = -\frac{(\beta/\alpha - 1 - 2l)}{(l+1)(l+2)}a_l \qquad \text{(H-14)}$$

Esta é chamada a *relação de recorrência*.

A relação nos permite calcular, sucessivamente, os coeficientes $a_2, a_4, a_6, \ldots$ em termos de a_0, e os coeficientes $a_3, a_5, a_7, \ldots$ em termos de a_1. Os coeficientes a_0 e a_1 não são especificados pela relação de recorrência, mas isso era o que devia acontecer. Como a equação diferencial para $H(u)$ contém uma segunda derivada, sua *solução geral* deve conter duas constantes arbitrárias. Vemos então que a solução geral se divide em duas séries independentes, que escrevemos como

$$H(u) = a_0\left(1 + \frac{a_2}{a_0}u^2 + \frac{a_4}{a_2}\frac{a_2}{a_0}u^4 + \frac{a_6}{a_4}\frac{a_4}{a_2}\frac{a_2}{a_0}u^6 + \cdots\right)$$
$$+ a_1\left(u + \frac{a_3}{a_1}u^3 + \frac{a_5}{a_3}\frac{a_3}{a_1}u^5 + \frac{a_7}{a_5}\frac{a_5}{a_3}\frac{a_3}{a_1}u^7 + \cdots\right) \qquad \text{(H-15)}$$

As razões a_{l+2}/a_l são dadas pela relação de recorrência. A primeira série é uma função par de u, e a segunda é uma função ímpar dessa variável.

A razão pela qual (H-7) não pode ser resolvida diretamente pela aplicação da técnica de séries de potências é que ela leva a uma relação de recorrência que envolve mais de dois coeficientes. O estudante pode mostrar isso imediatamente se aplicar a técnica. Se ele tentar então escrever uma equação análoga a (H-15), ele verá que a técnica falha porque só pode haver duas constantes arbitrárias na solução de uma equação que contém uma segunda derivada. Fomos

capazes de superar a dificuldade transformando o problema na resolução de (H-12). Basicamente o mesmo truque é útil para as equações diferenciais que surgem da equação de Schroedinger independente do tempo para o potencial coulombiano, $V(r) \propto r^{-1}$, de um átomo de um elétron. Há outros potenciais para os quais este truque não funciona, e não há solução analítica. Evidentemente, *qualquer* potencial pode ser tratado pelas técnicas numéricas do Apêndice F.

Para um valor arbitrário de β/α, tanto a série par quanto a série ímpar de (H-15) vão conter um número infinito de termos. Como veremos, isto não levará a soluções *aceitáveis*. Consideremos qualquer das séries, e calculemos a razão entre os coeficientes de potências sucessivas de u para l grande. Isto dá

$$\frac{a_{l+2}}{a_l} = -\frac{(\beta/\alpha - 1 - 2l)}{(l+1)(l+2)} \simeq \frac{2l}{l^2} = \frac{2}{l}$$

Vamos compará-lo com a mesma razão para a expansão em série de potências da função e^{u^2}, que é

$$e^{u^2} = 1 + u^2 + \frac{u^4}{2!} + \frac{u^6}{3!} + \cdots + \frac{u^l}{(l/2)!} + \frac{u^{l+1}}{(l/2+1)!} + \cdots$$

Para l grande, a razão entre os coeficientes de potências sucessivas de u é

$$\frac{1/(l/2+1)!}{1/(l/2)!} = \frac{(l/2)!}{(l/2+1)!} = \frac{(l/2)!}{(l/2+1)(l/2)!} = \frac{1}{l/2+1} \simeq \frac{1}{l/2} = \frac{2}{l}$$

As duas razões são a mesma. Isto significa que o termo de uma alta potência de u na série de e^{u^2} pode diferir do termo correspondente na série par de $H(u)$ por apenas uma constante multiplicativa K. Ele pode diferir do termo da série ímpar de $H(u)$ por u vezes outra constante K'. Mas, para $|u| \to \infty$, os termos de potências baixas em u não são importantes na determinação do valor de qualquer dessas séries. Conseqüentemente, concluímos que

$$H(u) = a_0 K e^{u^2} + a_1 K' u e^{u^2} \qquad |u| \to \infty$$

De acordo com (H-11), as soluções da equação de Schroedinger independente do tempo são

$$\psi(u) = A e^{-u^2/2} H(u)$$

Portanto, se a série de $H(u)$ contém um número infinito de termos, o comportamento dessas soluções para $|u| \to \infty$ é

$$A e^{-u^2/2} H(u) = a_0 A K e^{u^2/2} + a_1 A K' e^{u^2/2} \qquad |u| \to \infty$$

Mas isto cresce sem limite quando $|u| \to \infty$, o que não é um comportamento aceitável para uma autofunção.

No entanto, podemos obter autofunções aceitáveis para *certos* valores de β/α. Fazemos *uma* das constantes arbitrárias a_0 ou a_1 igual a zero. Então forçamos que a série restante de $H(u)$ *termine*, fazendo

$$\beta/\alpha = 2n + 1 \qquad \text{(H-16)}$$

onde

$$n = 1, 3, 5, \ldots \qquad \text{se } a_0 = 0$$

$$n = 0, 2, 4, \ldots \qquad \text{se } a_1 = 0$$

É claro de (H-14) que tal escolha de β/α fará com que a série termine no n-ésimo termo, já que devemos ter, para $l = n$,

$$a_{n+2} = -\frac{(\beta/\alpha - 1 - 2n)}{(n+1)(n+2)} a_n = -\frac{(2n + 1 - 1 - 2n)}{(n+1)(n+2)} a_n = 0$$

Os coeficientes $a_{n+4}, a_{n+6}, a_{n+8}, \ldots$ também serão zero porque são proporcionais a a_{n+2}. As soluções resultantes $H_n(u)$ são polinômios de ordem n, chamados *polinômios de Hermite*. Cada $H_n(u)$ pode ser obtido a partir de (H-15) se calculamos os coeficientes a partir da relação de recorrência com β/α dada por (H-16) para esse valor de n. Alguns dos primeiros polinômios de Hermite podem ser vistos na tabela 6-1. Eles são os fatores que multiplicam $A_n e^{-u^2/2}$ nas entradas da tabela. (Em cada caso as constantes arbitrárias, a_0 ou a_1 foram escolhidas de forma que o coeficiente de cada potência de u possa ser escrito como um inteiro simples.)

Para as soluções polinomiais da *equação diferencial de Hermite* (H-12) as autofunções correspondentes

$$\psi_n(u) = A_n e^{-u^2/2} H_n(u) \qquad \text{(H-17)}$$

terão sempre o comportamento aceitável de ir para zero quando $|u| \to \infty$. A razão disto é que, para $|u|$ grande, a função exponencial $e^{-u^2/2}$ varia tão mais rapidamente do que o polinômio $H_n(u)$ que ela domina completamente o comportamento das autofunções.

Substituindo α e β de (H-4), obtemos imediatamente de (H-16)

$$\frac{2mE}{\hbar^2} \frac{\hbar}{2\pi m\nu} = \frac{2E}{2\pi\hbar\nu} = \frac{2E}{h\nu} = 2n + 1$$

ou

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \qquad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \qquad \text{(H-18)}$$

Estes são os autovalores do potencial de oscilador harmônico simples, expressos em termos de sua freqüência de oscilação clássica ν.

I

Apêndice
O Laplaciano e os Operadores Momento Angular em Coordenadas Esféricas

O OPERADOR LAPLACIANO

O operador laplaciano ∇^2, utilizado na equação de Schroedinger tridimensional, é definido em coordenadas retangulares como sendo

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad \text{(I-1)}$$

Mostraremos aqui como transformar esse operador para exprimi-lo na forma que apresenta em coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{dr}\right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \qquad \text{(I-2)}$$

A maneira mais direta de proceder tal transformação é a de aplicar sucessivamente a "regra de cadeia" de derivadas parciais. Este método é contudo fastidioso. O primeiro termo de (I-2) pode ser entretanto obtido sem muito esforço, se considerarmos um caso em que o laplaciano opera sobre uma função $\psi = \psi(r)$, função apenas da coordenada radial. Nessa circunstância, as derivadas existentes nos dois últimos termos de (I-2) são nulas e então

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)$$

Este mesmo resultado será agora obtido a partir da expressão

$$\nabla^2\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}$$

que é o laplaciano em coordenadas retangulares, indicado em (I-1), operando sobre $\psi(r)$. Nessa demonstração, faremos o uso de

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

expressão que relaciona as coordenadas retangulares com as esféricas (veja a figura 7-2). Assim,

$$\frac{\partial\psi}{\partial x}=\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial r}=\frac{x}{(x^2+y^2+z^2)^{1/2}}\frac{\partial\psi}{\partial r}=\frac{x}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}$$

e

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{x}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)=\frac{\partial x}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+x\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+x\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{x^2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)$$

Da mesma maneira, as derivadas parciais em relação a y e z fornecem

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}=\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{y^2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)$$

e

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}=\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{z^2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)$$

Adicionando-se membro a membro essas expressões, obtemos

$$\nabla^2\psi=\frac{3}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{(x^2+y^2+z^2)}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)$$

ou

$$\nabla^2\psi=\frac{3}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)$$

Desenvolvendo este resultado,

$$\nabla^2\psi=\frac{3}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+r\left(-\frac{1}{r^2}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}\right)$$

ou

$$\nabla^2\psi=\frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}$$

Observe agora que o primeiro termo de (I-2), que é

$$\nabla^2\psi=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)$$

pode ser reescrita sob a forma

$$\nabla^2\psi=\frac{1}{r^2}\left(2r\frac{\partial\psi}{\partial r}+r^2\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}\right)$$

ou, finalmente,

$$\nabla^2\psi=\frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}$$

que é a expressão obtida no desenvolvimento acima. Os segundo e terceiro termos de (I-2) podem ser obtidos, considerando-se respectivamente $\psi=\psi(\varphi)$ e $\psi=\psi(\theta)$.

OS OPERADORES MOMENTO ANGULAR

Em coordenadas retangulares, os operadores correspondentes às três componentes do momento angular orbital são

$$L_{x_{op}}=-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$
$$L_{y_{op}}=-i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)\qquad\text{(I-3)}$$
$$L_{z_{op}}=-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Quando expressos em coordenadas esféricas, estes operadores se escrevem

$$L_{x_{op}}=i\hbar\left(\operatorname{sen}\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\operatorname{cotg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$
$$L_{y_{op}}=i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\operatorname{cotg}\theta\operatorname{sen}\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\qquad\text{(I-4)}$$
$$L_{z_{op}}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

Mostraremos agora que as expressões (I-3) e (I-4) são equivalentes, tomando $L_{z_{op}}$ como o exemplo mais simples. Neste desenvolvimento, usaremos as expressões

$$\begin{aligned} x &= r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \\ y &= r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \tag{I-5}$$

que relacionam as coordenadas retangulares com as esféricas (veja figura 7-2).

Para maior facilidade, começaremos aplicando a regra de cadeia sobre $\partial\psi/\partial\varphi$:

$$\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = \frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial\varphi}$$

A partir de (I-5), temos

$$\frac{\partial x}{\partial\varphi} = -r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi = -y$$

$$\frac{\partial y}{\partial\varphi} = r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi = x$$

$$\frac{\partial z}{\partial\varphi} = 0$$

Ou seja,

$$\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = -y\frac{\partial\psi}{\partial x} + x\frac{\partial\psi}{\partial y}$$

que, colocado sob a forma de uma relação entre operadores, se escreve

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} = -y\frac{\partial}{\partial x} + x\frac{\partial}{\partial y}$$

mostrando a equivalência das duas formas de $L_{z_{op}}$ indicadas em (I-3) e (I-4). Desenvolvimentos similares provarão o mesmo para $L_{x_{op}}$ e $L_{y_{op}}$.

Em coordenadas retangulares, o operador correspondente ao quadrado do módulo do momento angular orbital é

$$L_{op}^2 = L_{x_{op}}^2 + L_{y_{op}}^2 + L_{z_{op}}^2 \tag{I-6}$$

Efetuando os quadrados de $L_{x_{op}}$, $L_{y_{op}}$ e $L_{z_{op}}$ e adicionando-os encontra-se após algumas manipulações com funções senoidais que

$$L_{op}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{I-7}$$

Observe a semelhança entre (I-7) e os dois últimos termos em (I-2). Ela indica uma maneira alternativa para obter esses termos, e é apresentada em livros de referência de matemática.

J

Apêndice A Precessão de Thomas

O efeito relativista que introduz o fator 1/2 em (8-25) no caso da energia potencial orientacional spin-órbita é chamado precessão de Thomas. Não é difícil entendê-la, se considerarmos uma geometria suficientemente simples. Com esse objetivo, suponhamos que o elétron se move em torno do núcleo numa órbita de Bohr circular, como é ilustrado na figura J-1. Esta figura mostra a situação como é vista por um observador num referencial xy, em repouso com relação ao núcleo. O elétron se encontra temporariamente em repouso no referencial x_1y_1 no instante t_1; logo após, no instante t_2, ele estará temporariamente em repouso no referencial x_2y_2. Ambos os eixos dos referenciais xy e x_2y_2 são, por construção, paralelos aos de x_1y_1, como pode ser visto por um observador em x_1y_1. Não obstante, mostraremos que o observador em xy vê os eixos de x_2y_2 ligeiramente girados em relação aos eixos de seu próprio referencial. Vê os eixos do referencial x_3y_3 girados ainda mais, etc. Percebe assim que, à medida que o elétron gira em torno do núcleo, o conjunto de eixos, em relação aos quais o elétron se encontra instantaneamente em repouso, está processionando em relação ao seu próprio sistema de eixos. Tal fato ocorre embora os observadores que se encontram instantaneamente em repouso em relação ao elétron afirmem que cada conjunto de eixos $x_{n+1}y_{n+1}$ é paralelo ao conjunto anterior x_ny_n. Usando uma seqüência de referenciais x_ny_n, em relação aos quais o elétron se encontra momentaneamente em repouso e tais que cada um deles se move com velocidade constante em relação aos outros e em relação ao referencial xy, podemos aplicar a teoria da relatividade especial ao problema em questão, apesar do elétron se encontrar acelerado em relação ao referencial xy.

A figura J-2 apresenta xy, x_1y_1 e x_2y_2 vistos por um observador em x_1y_1. Como o elétron se move com velocidade $\mathbf{v}$ em relação ao núcleo, os eixos xy se deslocam com velocidade $-\mathbf{v}$, ou seja, em direção aos valores negativos de x_1. Assim, visto ainda por esse observador em x_1y_1, o elétron é acelerado em direção ao núcleo com uma aceleração $\mathbf{a}$, no sentido positivo e paralelamente ao eixo y_1. Se o intervalo de tempo $(t_2 - t_1)$ é bastante pequeno, a variação na velocidade do elétron nesse intervalo é

$$d\mathbf{v} = \mathbf{a}(t_2 - t_1) = \mathbf{a}\,dt \tag{J-1}$$

que nada mais é do que a velocidade do referencial x_2y_2 em relação ao referencial x_1y_1. Utili-

zemos agora as equações relativistas de transformação de velocidades apresentadas no Apêndice A para calcular as componentes de $\mathbf{u}_a$, a velocidade de x_2y_2, vista por xy. Temos então

$$u_{a_x} = \frac{dv_x - v_x}{1 - \dfrac{v_x dv_x}{c^2}} = \frac{0 + v}{1 - \dfrac{-v \cdot 0}{c^2}} = v$$

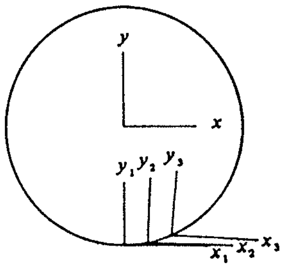
$$u_{a_y} = \frac{dv_y \sqrt{1 - \dfrac{v_x^2}{c^2}}}{1 - \dfrac{v_x dv_x}{c^2}} = dv\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

Usando as mesmas equações de transformação para calcular as componentes de $\mathbf{u}_b$, velocidade do referencial xy em relação ao referencial x_2y_2, temos

$$u_{b_x} = \frac{v_x\sqrt{1 - \dfrac{dv_y^2}{c^2}}}{1 - \dfrac{dv_y v_y}{c^2}} = \frac{-v\sqrt{1 - \dfrac{dv^2}{c^2}}}{1 - \dfrac{dv \cdot 0}{c^2}} = -v\sqrt{1 - \frac{dv^2}{c^2}}$$

$$u_{b_y} = \frac{v_y - dv_y}{1 - \dfrac{dv_y v_y}{c^2}} = -dv$$

FIGURA J-1. Os referenciais usados no cálculo da precessão de Thomas.



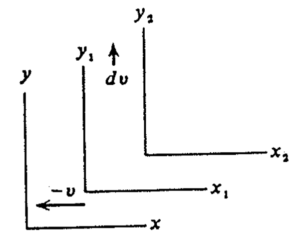
Calculamos em seguida o ângulo entre o vetor $\mathbf{u}_a$ e o eixo x do referencial xy:

$$\theta_a = \frac{u_{a_y}}{u_{a_x}} = \frac{dv\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}}{v}$$

O ângulo entre o vetor $\mathbf{u}_b$ e o eixo dos x do referencial x_2y_2 é

$$\theta_b = \frac{u_{b_y}}{u_{b_x}} = \frac{-dv}{-v\sqrt{1 - \dfrac{dv^2}{c^2}}}$$

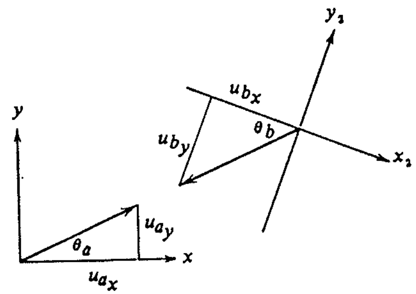
FIGURA J-2. Os referenciais usados no cálculo da precessão de Thomas, como são vistos por um observador no referencial x_1y_1.



A figura J-3 mostra os referenciais x_2y_2 e xy vistos do referencial xy. Devido à equivalência de referenciais inerciais, $\mathbf{u}_a$ e $\mathbf{u}_b$ precisam ter exatamente a mesma direção mas sentidos opostos. Uma vez que os ângulos entre os eixos dos x e os vetores velocidades relativas não são os mesmos, o referencial x_2y_2 apresenta uma rotação em relação ao referencial xy. O ângulo de rotação é

$$d\theta = \theta_b - \theta_a = \left(\frac{dv}{v\sqrt{1 - \dfrac{dv^2}{c^2}}} - \frac{dv}{v}\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\right)$$

FIGURA J-3. Uma ilustração da precessão de Thomas, onde os ângulos aparecem exagerados.



Como dv é um infinitésimo, podemos desprezar dv^2/c^2 e obter

$$d\theta = \frac{dv}{v}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\right)$$

Além disso, temos que $v^2/c^2 \ll 1$, pois a velocidade de um elétron num átomo de um só elétron é relativamente baixa em comparação com a velocidade da luz. (Esta relação também é válida para os elétrons responsáveis pelos espectros óticos em outros átomos.) Graças a essa condição, podemos obter uma excelente aproximação de $d\theta$, conservando apenas os dois primeiros termos de uma expansão binomial da raiz quadrada:

$$d\theta \simeq \frac{dv}{v}\left[1 - \left(1 - \frac{v^2}{2c^2}\right)\right]$$

$$= \frac{dv\, v^2}{2vc^2} = \frac{v\,dv}{2c^2} = \frac{va\,dt}{2c^2}$$

onde dv foi calculado a partir de (J-1). Os eixos, em relação aos quais o elétron se encontra instantaneamente em repouso, apresentam então uma precessão em relação ao núcleo com a chamada *freqüência de Thomas*:

$$\omega_T = \frac{d\theta}{dt} = \frac{va}{2c^2}$$

Uma inspeção das figuras mostrará que o sentido da precessão corresponde à seguinte expressão vetorial

$$\omega_T = -\frac{1}{2c^2}\,\mathbf{v} \times \mathbf{a} \tag{J-2}$$

Em relação aos referenciais nos quais o elétron se encontra em repouso, o momento dipolar magnético de spin do elétron precessiona no campo magnético com a freqüência de Larmor ω. Entretanto, estes referenciais também precessionam com freqüência ω_T em relação ao referencial em que o núcleo se encontra em repouso. Dessa forma, o momento dipolar precessiona em relação a esse referencial com a freqüência angular

$$\omega' = \omega + \omega_T \tag{J-3}$$

Usando uma equação análoga a (8-14), em seguida (8-24), e calculando g_s e μ_b, temos

$$\omega = -\frac{g_s\mu_b}{c^2\hbar}\,\mathbf{v}\times\mathbf{E} = -\frac{2e\hbar}{2mc^2\hbar}\,\mathbf{v}\times\mathbf{E} = -\frac{e}{mc^2}\,\mathbf{v}\times\mathbf{E} \tag{J-4}$$

Para calcular ω_T em termos similares, podemos usar a segunda lei de Newton para relacionar a aceleração do elétron em função do campo elétrico: $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m = -e\mathbf{E}/m$. Tendo em vista essa relação, (J-2) se escreve

$$\omega_T = \frac{e}{2mc^2}\,\mathbf{v}\times\mathbf{E} \tag{J-5}$$

Assim, a freqüência precessional no referencial em relação ao qual o núcleo está em repouso é

$$\omega' = -\frac{e}{mc^2}\,\mathbf{v}\times\mathbf{E} + \frac{e}{2mc^2}\,\mathbf{v}\times\mathbf{E} = -\frac{e}{2mc^2}\,\mathbf{v}\times\mathbf{E} \tag{J-6}$$

Comparando (J-4) e (J-6), vemos que o efeito obtido pela transformação da freqüência de precessão dipolar magnética de spin, a partir dos referenciais nos quais o elétron está em repouso para o referencial no qual o núcleo está em repouso é de reduzir seu módulo por um fator 1/2. O mesmo é verdade no que diz respeito à energia potencial de orientação ΔE pois o valor dessa grandeza é proporcional ao valor da freqüência de precessão ω. Este resultado pode ser deduzido através de equações análogas a (8-13) e (8-14)

$$\Delta E = -\mu_s \cdot \mathbf{B} = \frac{g_s\mu_b}{\hbar}\,\mathbf{S}\cdot\mathbf{B}$$

e

$$\omega = \frac{g_s\mu_b}{\hbar}\,\mathbf{B}$$

Verificamos assim a existência do fator 1/2 na relação (8-25).

K

Apêndice O Princípio de Exclusão no Acoplamento *LS*

Se um átomo contém dois ou mais elétrons que possuem os mesmos números quânticos n e l, por estarem na mesma subcamada, o princípio da exclusão impõe restrições sobre os possíveis valores dos demais números quânticos. Na aproximação de Hartree, esses números quânticos são os m_l e m_s de cada elétron. Neste caso, o princípio de exclusão reduz-se à afirmativa de que dois elétrons quaisquer não podem possuir o mesmo conjunto formado por todos esses quatro números quânticos. No acoplamento *LS*, os números quânticos usados, em adição aos n e l de cada elétron, são l', s', j' e m_j'. Estes números quânticos especificam a maneira segundo a qual os elétrons interagem no acoplamento *LS*. As restrições impostas pelo princípio de exclusão sobre os possíveis valores desses números quânticos não são óbvias mas podem ser determinadas da maneira abaixo.

Usando primeiro a aproximação Hartree, os valores possíveis de m_l e m_s são usados para determinar os valores possíveis de m_l', m_s' e m_j'. A seguir, os valores possíveis de l', s', j' e m_j' são então determinados. Embora no acoplamento *LS* as componentes z de $\mathbf{L}'$ e $\mathbf{S}'$, especificadas por m_l' e m_s', sejam alteradas pela interação residual coulombiana e pela interação spin-órbita, L', S', J' e J_z' não são alterados. Desse modo, as restrições encontradas na aproximação de Hartree e relativas aos números quânticos associados l', s', j' e m_j' também se aplicam no acoplamento *LS*.

Como um exemplo, determinaremos os números quânticos do acoplamento *LS* que satisfazem o princípio da exclusão para dois elétrons na subcamada $2p$. Com o auxílio da tabela K-1 e levando em consideração o princípio de exclusão, determinaremos inicialmente todos os conjuntos possíveis de valores de m_l e m_s para os dois elétrons. Existem 15 conjuntos diferentes de m_l e m_s em que dois elétrons satisfazem o princípio de exclusão; os demais conjuntos, como $m_{l_1} = +1$, $m_{s_1} = +1/2$, $m_{l_2} = +1$, $m_{s_2} = +1/2$, devem ser eliminados por violá-lo. Para cada conjunto, os valores correspondentes dos números quânticos m_l', m_s', m_j' são determinados a partir das seguintes relações: $m_l' = m_{l_1} + m_{l_2}$, $m_s' = m_{s_1} + m_{s_2}$, $m_j' = m_l' + m_s'$, que representam as equações de adição das componentes z dos momentos angulares, (10-6), (10-8) e (10-10).

A seguir o problema consiste na identificação dos estados quânticos permitidos, especificados na tabela K-1 em termos de m_l', m_s' e m_j', através de uma especificação em termos de l', s' e j'. Inicialmente usaremos as relações (10-14) derivadas da conservação do momento angular.

TABELA K-1. Números Quânticos Possíveis para uma Configuração np^2

Entrada	m_{l_1}	m_{s_1}	m_{l_2}	m_{s_2}	m'_l	m'_s	m'_j
1	+1	+1/2	+1	−1/2	+2	0	+2
2	+1	+1/2	0	+1/2	+1	+1	+2
3	+1	+1/2	0	−1/2	+1	0	+1
4	+1	+1/2	−1	+1/2	0	+1	+1
5	+1	+1/2	−1	−1/2	0	0	0
6	+1	−1/2	0	−1/2	+1	−1	0
7	+1	−1/2	−1	+1/2	0	0	0
8	+1	−1/2	−1	−1/2	0	−1	−1
9	0	+1/2	+1	−1/2	+1	0	+1
10	0	+1/2	0	−1/2	0	0	0
11	0	+1/2	−1	+1/2	−1	+1	0
12	0	+1/2	−1	−1/2	−1	0	−1
13	−1	+1/2	0	−1/2	−1	0	−1
14	−1	+1/2	−1	−1/2	−2	0	−2
15	−1	−1/2	0	−1/2	−1	−1	−2

Impondo $l_1 = l_2 = 1$, encontramos que as combinações possíveis de l', s' e j' expressas em notação espectroscópica são as seguintes: $^1S_0$, $^1P_1$, $^1D_2$, $^3S_1$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$, $^3D_1$, $^3D_2$, $^3D_3$. Os estados $^3D_3$ são imediatamente eliminados, pois para esses estados deveriam existir valores m'_j iguais a 3 e −3, o que não ocorre, como pode ser visto na tabela K-1. Não havendo estados $^3D_3$, não poderá haver estados $^3D_2$ ou $^3D_1$, pois todos esses estados correspondem a vetores **S'** e **L'** com o mesmo módulo no mesmo multiplete, aparecendo ou desaparecendo conjuntamente. Observemos agora que a entrada nº 1 da tabela estabelece a existência de estados com $s' \geqslant 0$ e $l' \geqslant 2$, uma vez que $m'_s = s', \ldots, s'$ e $m'_l = -l', \ldots, l'$. Estas condições só podem ser satisfeitas apenas pelos estados $^1D_2$. Existem cinco desses estados correspondendo aos cinco valores $m'_j = -2, -1, 0, 1$ e 2. A entrada nº 2 estabelece que deve haver estados com $s' \geqslant 1$ e $l' \geqslant 1$. Este fato implica na presença de estados $^3P_0$, $^3P_1$ e $^3P_2$. Para $^3P_0$ há um estado correspondendo a $m'_j = 0$. Para $^3P_1$ há três estados correspondendo a $m'_j = -1, 0$ e 1. Para $^3P_2$ há cinco estados correspondendo a $m'_j = -2, -1, 0, 1$ e 2. O número de estados que identificamos até agora é $5 + 1 + 3 + 5 = 14$. Apenas um estado singlete não foi levado em consideração e ele deve corresponder a $m'_j = 0$, pois todos os outros valores m'_j da tabela já foram usados. Torna-se então claro que ele deve ser o estado quântico singlete $^1S_0$.

Vimos que na aproximação de Hartree os únicos estados quânticos possíveis para dois elétrons possuindo a configuração $2p^2$ são aqueles associados com os símbolos $^1S_0$, $^1D_2$, $^3P_{0,1,2}$. Isto também é válido para uma configuração np^2 qualquer que seja n. Como essas restrições se exprimem em termos de l', s' e j', também são válidas no acoplamento LS. Observe que estes resultados concordam com os da figura 10-8, diagrama dos níveis de energia do ^{6}C e onde se encontram representados os estados observados.

Como um segundo exemplo, consideremos seis elétrons na mesma subcamada p, isto é, consideremos a configuração np^6, com qualquer n. Analogamente ao caso anterior, a tabela K-2 apresenta os estados quânticos permitidos para a configuração em questão. Observe que nessa tabela existe apenas uma entrada, a qual corresponde obviamente ao estado singlete

$^1S_0$. Lembrando que uma subcamada p pode ser ocupada por, no máximo, seis elétrons, concluímos que quando essa subcamada está completa, seu momento angular spin total e seu momento angular total são todos nulos. Além disso, é imediato que a mesma conclusão pode ser obtida para qualquer subcamada completamente ocupada. Esta conclusão é confirmada pela análise dos espectros óticos dos átomos dos gases nobres. Também, se uma subcamada completamente ocupada possui um momento angular ou um spin total nulo, o momento dipolar magnético total deve ser nulo. Tal fato é confirmado pelas experiências de Stern-Gerlach com átomos de gases nobres.

TABELA K-2. Números Quânticos Possíveis para uma Configuração np^6

Entrada	m_{l_1}	m_{s_1}	m_{l_2}	m_{s_2}	m_{l_3}	m_{s_3}	m_{l_4}	m_{s_4}	m_{l_5}	m_{s_5}	m_{l_6}	m_{s_6}	m'_l	m'_s	m'_j
1	+1	+1/2	+1	−1/2	0	+1/2	0	−1/2	−1	+1/2	−1	−1/2	0	0	0

A tabela K-3 enumera os estados quânticos permitidos pelo princípio de exclusão para algumas configurações contendo vários elétrons na mesma subcamada. Cada símbolo dá os valores l' e s' de um multiplete permitido. Os valores possíveis de j' e m'_j para os estados desse multiplete podem ser determinados em termos de l' e s' com o auxílio de (10-13) e (10-14). As entradas se referem às diferentes configurações formadas fazendo variar o número de elétrons na subcamada: desde nenhum elétron até o número máximo consistente com o princípio de

TABELA K-3. Números Quânticos Possíveis para Configurações Contendo vários elétrons na Mesma Subcamada

ns^0	^1S					
ns^1		^2S				
ns^2	^1S					
np^0	^1S					
np^1		^2P				
np^2	^1S, ^1D		^3P			
np^3		^2P, ^2D		^4S		
np^4	^1S, ^1D		^3P			
np^5		^2P				
np^6	^1S					
nd^0	^1S					
nd^1		^2D				
nd^2	^1S, ^1D, ^1G		^3P, ^3F			
nd^3		^2D, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H		^4P, ^4F		
nd^4	^1S, ^1D, ^1G, ^1S, ^1D, ^1G, ^1F, ^1I		^3P, ^3F, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H		^5D	
nd^5		^2D, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2S, ^2D, ^2F, ^2G, ^2I		^4P, ^4F, ^4D, ^4G		^6S
nd^6	^1S, ^1D, ^1G, ^1S, ^1D, ^1G, ^1F, ^1I		^3P, ^3F, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H		^5D	
nd^7		^2D, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H		^4P, ^4F		
nd^8	^1S, ^1D, ^1G		^3P, ^3F			
nd^9		^2D				
nd^{10}	^1S					

exclusão. Na ausência de elétrons, $l' = s' = j' = 0$ e o estado correspondente é representado por $^1S_0$. Havendo um elétron em qualquer subcamada, $s' = 1/2$ e os estados permitidos são necessariamente $^2S_{1/2}$, ou $^2P_{1/2,\,3/2}$ etc. Os estados permitidos para outras configurações são determinados por cálculos como nos exemplos vistos ou por cálculos similares. Os estados permitidos podem ser também obtidos através de métodos mais elegantes baseados na teoria matemática de grupos.

É particularmente interessante observar as simetrias na tabela K-1 por volta das configurações correspondentes às subcamadas repletas pela metade. O número de estados passa por um máximo para essas configurações, sendo que os estados permitidos numa configuração em que falta um certo número de elétrons para completar a subcamada é exatamente igual aos na configuração em que a subcamada apresenta aquele número de elétrons. Este resultado pode ser também expresso dizendo-se que os estados permitidos aos elétrons são os mesmos que os permitidos aos buracos – um fato que tem conseqüências importantes tanto em estado sólido e em física nuclear como em física atômica. As simetrias constituem uma demonstração flagrante do efeito do princípio de exclusão porque, se não fosse por esse princípio, o número de estados aumentaria monotonicamente com o número crescente de elétrons.

L

Apêndice Referências

Uma lista de referências recomendadas, incluindo um breve comentário caracterizando cada uma.

GERAL

Fundamentals of Modern Pshysics, de R. Eisberg, Wiley, Nova Iorque, 1961. (Tratamento da mecância quântica semelhante a este livro, mas mais compreensível e de certa forma em um nível mais elevado; cobertura de outros tópicos restrita.)

Introduction to Modern Physics, de F. Richtmyer, E. Kennard e J. Cooper (sexta ed.), McGraw-Hill, Nova Iorque, 1969. (Comparável em conteúdo e nível a este livro.)

Principles of Modern Physics, de N. Ashby e S. Miller, Holden-Day, São Francisco, 1970. (Comparável em conteúdo e em nível a este livro.)

Introduction to Modern Physics, de J. McGervey, Academic Press, Nova Iorque, 1971. (Comparável em conteúdo a este livro; a mecânica quântica é tratada em um nível um pouco mais elevado.)

RELATIVIDADE

Introdução à Relatividade Especial, de R. Resnick, Editora Polígono, São Paulo, 1971 (tradução de Shigeo Watanabe do original *Introduction to Special Relativity*, Wiley, Nova Iorque, 1968). Contém uma representação geométrica do espaço-tempo e um tratamento acessível das conseqüências da relatividade para a teoria eletromagnética.)

MECÂNICA QUÂNTICA

Introductory Quantum Mechanics, de V. Rojansky, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, Nova Jérsei, 1938. (Ainda uma das mais claras introduções à teoria da mecânica quântica.)

Basic Quantum Mechanics, de K. Ziock, Wiley, Nova Iorque, 1969. (Um rápido desenvolvimento em um nível um pouco mais elevado do que o deste livro.)

ESPECTROS E ESTRUTURA ATÔMICOS

Atomic Spectra and Atomic Structure, de G. Herzberg, Dover, Nova Iorque, 1944. (Basicamente um tratamento descritivo.)
Atomic Spectra, de H. Kuhn, Academic Press, Nova Iorque, 1962. (Uma discussão detalhada de espectros e sua interpretação.)

ESTATÍSTICAS CLÁSSICA E QUÂNTICA

Statistical an Thermal Physics, de F. Reif, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1965. (Um desenvolvimento completo do assunto.)

ESPECTROS E ESTRUTURA MOLECULARES

Elements of Diatomic Molecular Spectra, de H. Dunford, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1968. (O tratamento elementar existente mais compreensível.)

SÓLIDOS

Elementary Solid State Physics, de C. Kittel, Wiley, Nova Iorque, 1962. (Aproximadamente no mesmo nível deste livro, mas cobrindo uma faixa ampla de física de sólidos.)
Physics of Solids, de C. Wert e R. Thomson, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1964. (Orientado para a metalurgia.)

NÚCLEOS

Introduction to Nuclear Physics, de H. Enge, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1966. (Abrange de maneira bastante completa as experiências e teorias aproximadamente no mesmo nível deste livro.)
Concepts of Nuclear Physics, de B. Cohen, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1971. (Contém um tratamento particularmente completo dos modelos coletivo e de camada, aproximadamente no mesmo nível que este livro.)

PARTÍCULAS ELEMENTARES

Introduction to High Energy Physics, de D. Perkins, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1972. (Discute os aspectos teóricos e experimentais das partículas elementares a um nível ligeiramente superior ao deste livro, e com muito maior extensão.)

OS MAIS RECENTES DESENVOLVIMENTOS DA FÍSICA QUÂNTICA

O estudante pode se manter atualizado em relação aos mais recentes desenvolvimentos da física quântica de uma forma relativamente fácil lendo os artigos popularizados, mas tecnicamente precisos, encontrados em quase todos os números das revistas *Physics Today* e *Scientific American*. Elas existem na maioria das bibliotecas.

M

Apêndice Respostas de Problemas Escolhidos

Respostas de aproximadamente metade dos problemas que não são imediatos

Capítulo 1: (1) 4830 Å (4) 7,53 W (5a) 4,1 x 10^9 kg/s (5b) 6,4 x 10^{-14} (10b) 281°K (14a) 2,50 (14b) 2,14 (14c) 1,00

Capítulo 2: (1a) não (1b) 5400 Å (5a) 6,6 x 10^{-34} J-s (5b) 2,3 eV (5c) 5400 Å (10) 3,6 x 10^{-17} W (12) 1,2 x 10^{20} Hz, 0,024 Å, 2,7 x 10^{-22} kg-m/s (16a) 0,027 Å, 0,057 MeV (16b) 0,060 Å, 0,31 MeV (20) 2,64 x 10^{-5} Å (25a) 2,02 MeV (25b) 29,6%

Capítulo 3: (1a) 1,66 x 10^{-35} m (3a) 3,31 x 10^{-24} kg-m/s, 3,31 x 10^{-24} kg-m/s (3b) 0,511 MeV, 6,21 keV (3c) 37,6 eV, 6,21 keV (7) 2,5 x 10^{-17} m $\simeq$ 10^{-2} x (raio nuclear) (11) $\theta_{\text{fóton}}/\theta_{\text{elétron}}$ = 5,1 (16a) 3,98 x 10^2 Å (16b) 3,98 x 10^6 Å (16c) 3,98 x 10^9 Å (22a) ~1 eV (22b) ~ 10 MeV (22c) ~ 0,1 MeV (23) ~10^{-3} eV

Capítulo 4: (6) 15,8 x 10^{-15} m (9a) 4170 contagens/hora (9b) 11 contagens/hora (12) F_{grav}/F_{elet} ~ 10^{-40} (16) 13,46 eV, 7,18 x 10^{-27} kg-m/s, 923 Å, 4,29 m/s (19a) 1 (19b) 0,529 Å (19c) 1,05 x 10^{-34} kg-m^2/s (19d) 1,99 x 10^{-24} kg-m/s (19e) 4,14 x 10^{16}/s (19f) 2,19 x 10^6 m/s (19g) 8,25 x 10^{-8} N (19 h) 9,07 x 10^{22} m/s (19i) 13,6 eV (19j) −27,2 eV (19k) −13,6 eV (25) 4,91 Å (27) 54,4 eV (32) 2,38 Å

Capítulo 5: (4) $\sqrt{C/mE}/\pi$ (7a) 0,195 (7b) 0,333 (8) 3,4 MeV (10a) $\sqrt{2/a}$ (13a) 1,7$\hbar$ (28) 0,4 Å (31) 4,9 v_0

Capítulo 6: (9b) 3,05 x 10^{-5} para o próton, 2,53 x 10^{-7} para o dêuteron (14) $n^2\hbar^2\pi^2/2ma^2$ (17) 4,9 v_0 (25a) 2,6$\hbar$ (28b) ~10^{36} (29) ~0,1 eV

Capítulo 7: (3) $E_{He}:E_D:E_H = 4{,}0016:1{,}0013:1$ (a) $4a_0$ (7b) $5a_0$ (9a) $-\mu\ e^4/4\ (4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2$ (9b) $-\mu e^4/4\ (4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2$ (16a) $e^{\pm im\varphi}$ (23a) $m\hbar$ (23b) $L^2 = \bar{L}^2 = (m\hbar)^2$, de forma que $L = m\hbar$

Capítulo 8: (5a) $(m_l + 2m_s)\mu_b B$ (5c) $4{,}4 \times 10^4$ tesla (10) $j = 7/2; m_j = -7/2, -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$; e $j = 5/2$; $m_j = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$, (18) $\Delta n = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \ldots$

Capítulo 9: (14a) 2,4 (20) provavelmente " " " $7s^1 5f^{14} 6d^9$ (21a) 54 eV (21b) 54 eV (24a) 900 V (24b) 14 Å (26a) $E_K(\text{Fe}) = 7{,}8 \times 10^3$ eV, $E_K(\text{Co}) = 8{,}5 \times 10^3$ eV (26b) $8{,}5 \times 10^3$ eV

Capítulo 10: (4a) $s', l', j' = 1/2, 0, 3/2; 1, 2, 2; 2, 1, 3$ (4b) $^2S_{3/2}$ (14) 12 (18a) 1,4 eV (18b) 2×10^4 tesla (18c) não

Capítulo 11: (6b) $\nu_m = v\sqrt{3N_0/\pi A}$, $\Theta = h\upsilon/k\sqrt{3N_0\pi A}$ (10) $6{,}4 \times 10^9$ nêutrons/m³ (12a) $5{,}1 \times 10^{-3}$ (12b) 0,32 (22) 3,1 eV (24a) $h^2\mathcal{N}^2/32l^2m^2$ (24b) $\mathcal{E}_F/3$

Capítulo 12: (1) 4,64 eV (4a) $A = 17$ eV, $\rho/R_0 = 1{,}6$ (10a) 1/73 (10b) 214/1 (13) 2900,8 cm⁻¹, 40 cm⁻¹ (18a) $2{,}49 \times 10^{14}$ Hz (18b) $3{,}65 \times 10^3$ N/m

Capítulo 13: (4a) metálico (4b) covalente (semicondutor) (4c) iônico (4d) covalente (isolante) (4e) molecular (6) 10^{10} V/m (10) 3 elétrons/átomo (13a) 7,18 eV (13b) inalterado (21) $\mathcal{E}_g/2$

Capítulo 14: (9a) $8{,}3 \times 10^{-5}$ A/m (9b) $7{,}0 \times 10^2$ A/m (12b) $6{,}8 \times 10^{-5}$ (14a) 680 tesla (14b) $1{,}7 \times 10^6$ A/m (14c) $1{,}2 \times 10^5$ J

Capítulo 15: (3a) $5{,}8 \times 10^{-37}$ MeV (3b) 0,72 MeV (7a) 5,95 MeV (10a) 23,8 MeV (10b) 0,48 MeV (12a) 2,8 MeV (12b) 3,4 F (14a) 7,3 MeV (14b) 14,3 MeV

Capítulo 16: (4) $(1 - e^{-Rt'})\ I/R$ (7a) $4{,}0 \times 10^9$ anos (7b) 22 g (7c) $1{,}2 \times 10^{-8}$ g (9a) $3{,}9 \times 10^4$ m/s (11a) possível, Gamow-Teller (11b) proibido, supressão de 10^{-6} (11c) possível, Fermi ou Gamow-Teller (11d) proibido, supressão de 10^{-3} (20) 78° (23) 3×10^{-5}

Capítulo 17: (8a) 10 (8b) 33° (12a) 5 x 10 s (12b) 1 (12c) 4 (15) $6m_0c^2 = 5360$ MeV (16a) $\sim 10^{-43}$ cm² (16b) $\sim 10^{18}$ cm

N

Apêndice Constantes Úteis e Fatores de Conversão

Escritas com número útil de algarismos significativos

Velocidade da luz no vácuo	$c = 2{,}998 \times 10^8$ m/s
Módulo da carga do elétron	$e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C
Constante de Planck	$h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J-s
	$\hbar = h/2\pi = 1{,}055 \times 10^{-34}$ J-s
	$= 0{,}6582 \times 10^{-15}$ eV-s
Constante de Boltzmann	$k = 1{,}381 \times 10^{-23}$ J/°K
	$= 8{,}617 \times 10^{-5}$ eV/°K
Número de Avogrado	$N_0 = 6{,}023 \times 10^{23}$ /mol
Constante da lei de Coulomb	$1/4\pi\epsilon_0 = 8{,}988 \times 10^9$ N-m²/C²
Massa de repouso do elétron	$m_e = 9{,}109 \times 10^{-31}$ kg $= 0{,}5110$ MeV/c^2
Massa de repouso do próton	$m_p = 1{,}672 \times 10^{-27}$ kg $= 938{,}3$ MeV/c^2
Massa de repouso do nêutron	$m_n = 1{,}675 \times 10^{-27}$ kg $= 939{,}6$ MeV/c^2
Unidade atômica de massa ($C^{12} \equiv 12$)	$u = 1{,}661 \times 10^{-27}$ kg $= 931{,}5$ MeV/c^2
Magnéton de Bohr	$\mu_b = e\hbar/2m_e = 9{,}27 \times 10^{-24}$ A-m² (ou J/tesla)
Magnéton nuclear	$\mu_n = e\hbar/2m_p = 5{,}05 \times 10^{-27}$ A-m² (ou J/tesla)
Raio de Bohr	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2 = 5{,}29 \times 10^{-11}$ m $= 0{,}529$ Å
Energia de Bohr	$E_1 = -m_e e^4/(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 = -2{,}17 \times 10^{-18}$ J $= -13{,}6$ eV
Comprimento de onda Compton do elétron	$\lambda_C = h/m_e c = 2{,}43 \times 10^{-12}$ m $= 0{,}0243$ Å
Constante de estrutura fina	$\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c = 7{,}30 \times 10^{-3} \simeq 1/137$
kT a temperatura ambiente	$k300°\text{K} = 0{,}0258$ eV $\simeq 1/40$ eV

1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$ J
1 J = $6{,}242 \times 10^{18}$ eV
1 Å = 10^{-10} m
1 F = 10^{-15} m
1 barn (bn) = 10^{-28} m²

Índice Analítico

